em 199 ue Lehman

VOLLSTÄNDIGES TASCHENBUCH

DER

THEORETISCHEN CHEMIE.

VOLLSTÄNDIGES TASCHENBUCH

DER

THEORETISCHEN CHEMIE

BEARBEITET

VON

PROF. DR. C. G. LEHMANN.

Bayerische Staatsbibliothek München

SECHSTE

VOLLKOMMEN UMGEARBEITETE AUFLAGE.

LEIPZIG,

RENGER'SCHE BUCHHANDLUNG.

1854.

7(?) . D.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

VORREDE ZUR SECHSTEN AUFLAGE.

Indem ich diese sechste Auflage dem wissenschaftlichen Publicum vorlege, kann ich nur den Wunsch aussprechen, dass sie bei Lehrern und Lernenden denselben Beifall erlangen möge, dessen sich die frühern Auflagen zu erfreuen hatten. Die früher etwas stiefmütterlich behandelte anorganische Chemie, in die sich namentlich bei den wiederholten Auflagen eine Menge Zahlendruckfehler eingeschlichen hatten, ist einer sorgfältigern Umarbeitung unterworfen worden; die organische Chemie hoffe ich dem neuesten Standpunkte dieser Disciplin gemäss umgearbeitet und vervollständigt zu haben.

Im August 1853.

C. G. Lehmann.

INHALT.

	Seite
Allgemeine Chemie . . .	1
Chemische Verwandtschaften	2
Chemische Proportionen .	4
Mischungsgewichte . .	6
Atomistische Theorie . .	8
Volumentheorie	12
Isomorphismus	17
Elektrochemische Theorie	18
Anorganische Chemie.	
Allgemeine Betrachtungen über nichtmetallische Elemente	23
Sauerstoff	26
Verbrennung	27
Säure Base	31
Salz	32
Wasserstoff	34
Kohlenstoff	36
Stickstoff	40
Chlor, Brom, Iod . . .	45
Fluor	53
Schwefel, Selen . . .	54
Phosphor, Arsen . . .	64
Bor, Kiesel	73

	Seite
Allgemeine Betrachtungen über die Metalle und ihre Verbindungen	77
Eintheilung der Metalle .	92
Kalium, Natrium, Lithium .	95
Ammonium, Ammoniak, Amid	105
Barium, Strontium, Calcium	110
Magnesium	117
Aluminium	121
Beryllium	124
Zirkonium	125
Norium	126
Yttrium, Erbium, Terbium	126
Thorium	127
Lanthanium, Didymium . .	128
Cerium	129
Mangan	130
Eisen	134
Aridium . , ...	143
Kobalt, Nickel	143
Uran	147
Zink, Kadmium	149
Blei	153
Wismuth	157
Kupfer	159
Quecksilber	166

	Seite
Silber	171
Palladium	176
Platin	177
Rhodium	180
Iridium	181
Ruthenium	183
Osmium	184
Gold	186
Zinn	189
Spiessglanz	194
Tellur	201
Titan	203
Tantal, Niobium, Pelopium	205
Ilmenium	206
Wolfram	206
Molybdaen	208
Vanadin	210
Chrom	211
Zusammengesetzte Radicale	216
Cyan	217
Chlorcyan	230
Rhodan	231
Uren	234
Mellan	234
Oxalyl	236
Oxalsäure	237
Mellithsäure	239
Organische Chemie.	
Eigenschaften organischer Körper	241
Analyse organischer Körper	248
Organische Säuren	250
I. Fettsäuregruppe	255
Flüchtige Fettsäuren	257
Ameisensäure	266
Essigsäure	268
Metacetonsäure	272
Buttersäure	274
Baldriansäure	277
Capronsäure	278
Oenanthsäure	279
Caprylsäure	281
Pelargonsäure	282
Caprinsäure	282
Feste Fettsäuren	284
Laurostearinsäure	285
Cocinsäure	285
Myristinsäure	285
Stillistearinsäure	285
Palmitonsäure	286
Palmitinsäure	286
Cetylsäure	286
Bogsäure	287
Margarinsäure	287
Stearinsäure	288
Bassiasäure	288
Behensäure	289
Cerotinsäure	289
Melissinsäure	289
II. Bernsteinsäuregruppe	289
Bernsteinsäure	290
Lipinsäure	291
Adipinsäure	292
Pimelinsäure	292
Korksäure	293
Brenzölsäure	293
III. Oelsäuregruppe	294
Akrylsäure	295
Angelicasäure	295
Camphersäure	295
Damalursäure	296
Campholsäure	296
Damolsäure	296
Oelsäure	297
Döglingsäure	299
Ricinölsäure	299
Senfölsäure	300
IV. Benzoësäuregruppe	300
Benzoësäure	302
Salicylsäure	306
Zimmtsäure	308
Cumarinsäure	310

	Seite
Cuminsäure	312
Toluylsäure	313
Anissäure	314
Myroxylinsäure	315
V. Milchsäuregruppe	316
Glycinsäure	316
Milchsäure	317
Leucinsäure	320
VI. Gepaarte Säuren	321
Oxypikrinsäure	324
Carbylschwefelsäure	324
Aetherunterschwefelsäure	325
Stickstofffreie gepaarte Säuren	325
a. *Leicht zerfallende gepaarte Säuren*	325
Benzoglycinsäure	325
Mandelsäure	326
Amygdalinsäure	327
Caïncasäure	327
Ruberythrinsäure	328
b. *Gerbsäuren*	328
Eichengerbsäure	329
Moringerbsäure	330
Catechugerbsäure	331
Kaffeegerbsäure	332
Aspertannsäure	333
Callutannsäure	334
Rhodotannsäure	334
Chinovagerbsäure	334
Chinagerbsäure	335
Rubitannsäure	335
Kinogerbsäure	335
Leditannsäure	336
Ipecacuanhasäure	336
Rubichlorsäure	337
Gallussäure	337
Chinasäure	338
Chinovasäure	339
Rutinsäure	340
c. *Gepaarte Säuren unsicherer Constitution*	340
Weinsäure	340
Traubensäure	343
Aepfelsäure	343
Citronensäure	346
Mekonsäure	347
Chelidonsäure	348
Schleimsäure	348
Zuckersäure	349
Chrysophansäure	349
Lecanorsäure	350
Usninsäure	350
Gyrophorsäure	350
Filixsäure	350
Erythrinsäure	351
Euxanthinsäure	351
Karmufelinsäure	351
Pectin	352
Anacardsäure	353
Roccellsäure	353
Lithofellinsäure	353
Cholsäure	354
Stickstoffhaltige gepaarte Säuren	357
Carbaminsäure	357
Oxaminsäure	358
Asparaginsäure	358
Oxalursäure	359
Hippursäure	360
Harnsäure	361
Inosinsäure	366
Glykocholsäure	367
Hyocholinsäure	369
Taurocholsäure	370
Lungensäure	371
Organische Basen	372
I. Flüchtige Basen	373
Erste Gruppe	379
Methylamin	379
Aethylamin	381
Propylamin	383
Butylamin	383
Amylamin	384
Zweite Gruppe	385
Pyridin	385

	Seite
Phenylamin	386
Toluidin	390
Lutidin	391
Xylidin	391
Cumidin	391
Picolin	392
Cymidin	392
Dritte Gruppe	392
Piperidin	392
Naphthalidin	393
Naphthidin	393
Benzidin	393
Coniin	394
Sparteïn	394
Leukolin	395
Vierte Gruppe	395
Nicotin	395
Amarin	396
Lophin	396
Kyanaethin	397
Melamin	397
Sinamin	397
Thiosinamin	398
Thialdin	399
Selenaldin	399
II. Nicht flüchtige Basen	399
Erste Gruppe	406
Leucin	406
Alanin	407
Sarkosin	408
Glycin	409
Zweite Gruppe	410
Xanthin	410
Hypoxanthin	410
Theobromin	411
Caffeïn	412
Dritte Gruppe	413
Chinin	413
Cinchonin	415
Aricin	415
Morphium	416
Narkotin	417
Codeïn	419
Narceïn	419
Papaverin	420
Atropin	420
Solanin	421
Veratrin	422
Sabadillin	422
Emetin	422
Chelerythrin	423
Corydalin	423
Aconitin	423
Delphinin	424
Staphisaïn	424
Menispermin	424
Sinapin	425
Pelosin	426
Piperin	426
Bebeerin	427
Berberin	427
Tyrosin	428
Anisidin	429
Vierte Gruppe	429
Strychnin	429
Brucin	431
Chinidin	432
Opianin	432
Jervin	433
Harmalin	433
Harmin	434
Sinapolin	434
Furfurin	435
Lienin	435
Harnstoff	436
Fünfte Gruppe	437
Chelidonin	437
Kreatin	438
Kreatinin	439
Allantoïn	440
Guanin	440
Ammelin	441
Taurin	441
Cystin	442

	Seite
Stickstofffreie- oder Haidbasen	443
Erste Gruppe	446
Methyloxyd	459
Aethyloxyd	467
Theorie der Aetherbildung	490
Kohlenwasserstoffe im Allgemeinen	494
Propyloxyd	494
Valyloxyd	495
Amyloxyd	496
Caproyloxyd	500
Capryloxyd	500
Cetyloxyd	500
Cerotyloxyd	502
Melissyloxyd	502
Zweite Gruppe	503
Allyloxyd	504
Asafoetidaöl	507
Oenyloxyd	507
Phenyloxydhydrat	509
Tauryloxydhydrat	511
Xylit	511
Lipyloxyd	511
Glycerin	513
Akroleïn	515
Fette	515
Fette des Pflanzenreichs	516
Fette des Thierreichs	518
Indifferente organische Stoffe	520
Allgemeiner verbreitete Stoffe	522
I. Stickstofflose Körper	523
1. Zuckerarten	524
Rohrzucker	525
Krümelzucker	526
Schleimzucker	527
Schwammzucker	528
Sorbin	528
Milchzucker	528
Inosit	529

	Seite
Mannazucker	530
Eichelzucker	521
Phycit	531
Eukalyptuszucker	532
Glycyrrhizin	532
2. Gummiarten	532
Acacin	533
Cerasin	533
Bassorin	533
Dextrin	534
3. Stärkmehlarten	534
Amylon	535
Inulin	536
Lichenin	537
Paramylon	537
4. Pflanzenzellstoffe	538
Cellulose	538
Lignin	539
II. Stickstoffhaltige Körper	540
1. Proteïnkörper	549
Albumin	553
Fibrin	556
Syntonin	558
Caseïn	559
Globulin	561
Haematokrystallin	561
Pflanzenleim	564
Legumin	564
2. Nähere Abkömmlinge der Proteïnkörper	565
Knochenleim	565
Chondrin	566
Fibroïn	567
Chitin	567
Vereinzelt vorkommende Stoffe	579
I. Indifferente krystalsirbare Stoffe	569
Erste Sippe	570
Salicin	570

Seite
Populin 572
Phlorrhizin 573
Arbutin 574
Aesculin 574
Orcin 575
Amygdalin 576
Gaultherin 577
Athamantin 577
Zweite Sippe 578
Haematoxylin 578
Alizarin 578
Purpurin 580
Brasilin 580
Morin 580
Scoparin 581
Dritte Sippe 581
Columbin 581
Pikrotoxin 582
Limonin 582
Aloïn 582
Mekonin 583
Olivil 583
Absintheïn 584
Paridin 584
Cnicin 584
Anemonin 584
Peucedanin 585
Imperatorin 585
Cubebin 585
Elaterin 585
Myroxocarpin 585
Vierte Sippe 586
Cholesterin 586
Ambrin 587
Castorin 588

II. Flüchtige Oele . . 588

1. Sauerstofffreie Oele 591
Steinöl 591
Storaxöl 591
Terpenthinöl 591
Citronenöl 592
Wachholderbeeröl . . . 593
Oreoselinumöl 593
Fichtennadelöl 593

Seite
2. Gemischte Oele 594
Gaultheriaöl 594
Kümmelöl 594
Fenchelöl 554
Anisöl 595
Dragonöl 595
Rautenöl 596
Nelkenöl 596
Petersilienöl 596
Kreuzkümmelöl 596
Rosenöl 597
Cedernöl 597
Hopfenöl 597

3. Sauerstoffhaltige Oele 598
Bittermandelöl 598
Spiraeaöl 598
Kleienöl und Algenöl . . 598
Zimmtöl 599
Corianderöl 599
Ingweröl 600
Lavendelöl 600
Cajeputöl 600
Bergamottöl 600
Chamillenöl 600
Pfeffermünzöl 601

4. Reine Stearopten . . 601
Campher 601
Borneocampher 602
Asaron 602
Cantharidin 603

III. Harze 603

1. Flüssige Harze . . . 605
Terpenthin 605
Copaivabalsam 605
Meccabalsam 605
Perubalsam 606
Tolubalsam 606
Storaxbalsam 606

2. Harte Harze 607
Fichtenharz 607
Copal 607
Gummilack 607
Guajak 608

	Seite
Elemi	609
Drachenblut	609
Mastix	610
Dammar	610
Sandarach	610
Anime	610
Jalappenharz	611
Benzoë	612
Maynasharz	612
Rhabarberharz	613
Bernstein	613
Asphalt	613
3. Schleimharze	614
Ammoniakgummi	614
Asant	614
Euphorbium	614
Galbanum	615
Gummigutt	615
Myrrhe	615
Weihrauch	615
Scammonium	616
Gutta Percha	616
Caoutchouc	616
IV. Extractivstoffe	618
V. Farbstoffe	621
1. Rothe Farbstoffe	622
Färberröthe	622
Alkanna	623
Safflor	623
Blauholz	624
Fernambuk u. Brasilienholz	624
Sandelholz	624
Orseille	625
Mohrrübenpigment	625
Cochenille	626
Blutroth	627
2. Gelbe Farbstoffe	628
Wau	628
Gelbholz	628
Gelbbeeren	628
Quercitron	628
Purree	629
Curcuma	629
Saffran	629
Orlean	629
3. Grüne Farbstoffe	630
Saftgrün	630
Blattgrün	630
4. Braune Farbstoffe	631
Rindenbraun	631
Gallenbraun	631
Schwarzes Pigment	631
5. Blaue Farbstoffe	632
Lakmus	632
Indigo	632
Zersetzungsprocesse organischer Körper	638
Zersetzung durch atmosphaerische Einflüsse	640
Verwesung, Fäulniss, Vermoderung	643
Weinige Gährung	649
Schleimige Gährung	652
Zuckergährung	653
Milchsäuregährung	654
Buttersäuregährung	656
Bernsteinsäuregährung	656
Essigsäuregährung	657
Humusbildung	658
Zersetzung durch Wärme	662
Destillationsproducte organischer Säuren	664
Destillationsproducte der Pflanzenalkaloïde	665
Destillationsproducte der Fette	665
Destillationsproducte der Harze	666
Destillationsproducte des Holzes	667

	Seite
Kohle	674
Unvollkommene Verbrennung	678
Zersetzung durch erhöhte Temperatur und Wasser	680
Zersetzung durch chemische Stoffe . .	681
Einwirkung von Chlor und ähnlichen Elementen . .	681
Einwirkung von Schwefelsäure	683
Einwirkung von Salzsäure	686
Einwirkung von Salpetersäure	687
Einwirkung ätzender fixer Alkalien	689
Einwirkung oxydirender Substanzen	690

ALLGEMEINE CHEMIE.

Chemie ist die Lehre von den Kräften und Gesetzen, nach welchen durchaus gleichartige Körper in ungleichartige zerlegt, und aus diesen wieder zusammengesetzt werden können, und von den physikalischen Eigenschaften dieser Producte der Analysis oder Synthesis. Solche Körper, die keiner Zerlegung in heterogene Theile mehr fähig sind, nennt man Elemente; man kennt deren 64, ihre Namen und chemischen Zeichen sind:

Aluminium Al
Antimon Sb
Aridium Ad
Arsen As
Barium Ba
Beryll Be
Blei Pb
Boron Bo
Brom Br
Cadmium Cd
Calcium Ca
Cer Ce
Chlor Cl
Chrom Cr
Didym D
Eisen Fe
Erbium E
Fluor F
Gold Au
Ilmenium Il
Iod I
Iridium Ir
Kalium K
Kobalt Co
Kohlenstoff C
Kupfer Cu
Lanthan La
Lithium Li
Magnesium Mg
Mangan Mn
Molybdän Mo
Natrium Na
Nickel Ni
Niobium Nb
Norium No
Osmium Os
Palladium Pd
Pelopium Pe
Phosphor P
Platin Pt
Quecksilber Hg
Rhodium Rh
Ruthenium Ru
Sauerstoff O

Schwefel S	**Titan Ti**
Selen Se	**Uranium U**
Silber Ag	**Vanadin V**
Silicium Si	**Wasserstoff H**
Stickstoff N	**Wismuth Bi**
Strontium Sr	**Wolfram W**
Tantal Ta	**Yttrium Y**
Tellur Te	**Zink Zn**
Terbium Tb	**Zinn Sn**
Thorium Th	**Zirkon Zr**

Chemische Verwandtschaften.

Die Kraft, welche man als Ursache chemischer Erscheinungen ansieht, hat man *Verwandtschaft*, Affinität, genannt; diese zeigt sich in dem Streben heterogener Materien, sich in bestimmten Verhältnissen zu einem neuen, homogenen Körper zu vereinigen, an dem meist die Eigenschaften seiner Bestandtheile nicht mehr wahrnehmbar sind. Die Affinität ist, wie die Adhäsion und Cohäsion, eine Anziehung zwischen den kleinsten Theilen der Körper bei der genauesten Berührung, unterscheidet sich aber von diesen Kräften dadurch, dass das Product dieser Anziehung ungleichartiger Theile einer mechanischen Trennung in seine Bestandtheile nicht fähig ist, und dieselben nur in bestimmten Verhältnissen enthält. Die chemische Vereinigung und Trennung geschieht nur durch chemische Anziehungskraft. Es giebt keine chemische Abstossungskraft; die chemische Trennung wird nur durch die Verschiedenheit in dem Grade der Anziehung einzelner Körper bewerkstelligt; die Erscheinungen, wo diese graduellen Unterschiede chemischer Anziehungskraft sichtbar werden, wo also chemische Trennung und Ausscheidung stattfindet, erklärt man durch sogenannte Wahlverwandtschaft.

Man hat hauptsächlich drei Fälle dieser Art unterschieden, und sie genannt:

a. einfache Wahlverwandtschaft, wenn die Verbindung zweier Körper durch das Hinzutreten eines dritten in der Art aufgehoben wird, dass der hinzutretende Körper sich mit einem der vorher verbundenen vereinigt, und so den andern aus seiner Verbindung verdrängt.

A+B in Berührung mit C gebracht, bilden A+C, B wird ausgeschieden.

b. doppelte Wahlverwandtschaft, wenn zwei aus zwei Theilen bestehende Körper, mit einander in Berührung kommend, ihre Bestandtheile gegenseitig austauschen.

A+B und C+D geben A+D und C+B.

c. prädisponirende Verwandtschaft, wenn ein Körper den Bestandtheil einer Verbindung nur durch Vermittlung eines dritten hinzutretenden Körpers an sich ziehen kann, so dass der andere Bestandtheil jener Verbindung ausgeschieden wird.

A ist an sich nicht fähig, den Bestandtheil C der Verbindung B + C zu entreissen, erst durch das Hinzutreten des Körpers D + E wird der Körper A hierzu befähigt; B wird frei.

d. Von einer reciproken Verwandtschaft spricht man, wenn unter veränderten Umständen Rückbildungen eintreten; z. B. verbinden sich bei gewöhnlicher Temperatur A + B mit C + D zu A+C und B+D; bei erhöhter Temperatur verwandeln sich A+C und B+D in A+B und C+D.

Da die chemische Anziehung nur in kleinster Entfernung der Theilchen wirkt, so hat sie am leichtesten zwischen flüssigen Materien statt und feste löst man darum bei gewöhnlicher Temperatur in Flüssigkeiten auf (nasser Weg), oder schmelzt sie durch Temperaturerhöhung (trockner Weg), um die chemische Vereinigung zu erleichtern.

Ein durch chemische Verwandtschaft zusammengehaltener Körper ist besonders an den Qualitätsveränderungen kenntlich, welche seine Bestandtheile nach ihrer Vereinigung erlitten haben; die neue Verbindung zeigt Eigenschaften, die sich nicht von der genauesten mechanischen Mengung herleiten lassen.

Aus den beiden festen, geruchlosen Substanzen: der dunkelgefärbten Kohle und dem gelben Schwefel, erzeugt sich bei ihrer chemischen Vereinigung ein neuer Körper: der Schwefelkohlenstoff, eine krystallhelle, farblose Flüssigkeit von äusserst unangenehmem Geruche.

Zuweilen kann indess eine theilweise Veränderung früherer Eigenschaften unter gewissen Bedingungen an manchen Körpern vorkommen, ohne dass eine chemische Verbindung stattgefunden hat (Auflösung, Zusammenschmelzung), ja man hat in neuerer Zeit mit Bestimmtheit eine Menge Substanzen kennen gelernt, welche bei völlig gleicher chemischer Constitution doch ganz verschiedene physische, zuweilen auch einige andere chemische Eigenschaften an sich tragen. Sind bei einer chemisch vollkommen identischen Substanz nur physische Eigenschaften verschiedener Art vorhanden,

so nennt man sie dimorph, polymorph; durch Allotropie bezeichnet Berzelius dieselben Verhältnisse für die Elemente. Haben zwei Körper von gleicher summarischer Zusammensetzung neben Verschiedenheit in den physikalischen Eigenschaften zugleich auch eine Verschiedenheit der chemischen, so nennt man sie isomer, bei hinzukommender Gleichheit der Gestalt isomeromorph.

Da viele Elemente auch in ihren Verbindungen den verschiedenen allotropischen Zustand zu behalten scheinen, so dürfte häufig von diesen die Isomerie mancher Verbindungen abzuleiten sein.

Es lässt sich also aus der Formveränderung nicht immer mit Bestimmtheit auf eine chemische Veränderung, d. h. chemische Verbindung oder Trennung schliessen. Für ein hauptsächliches Merkmal der chemischen Verbindung zweier Körper hat man z. B. lange Zeit die Krystallisirbarkeit des Gemisches ausgegeben, da zwei mit einander blos gemengte Körper nicht so zusammenkrystallisiren, dass jedes Krystallindividuum von beiden Körpern etwas enthielte (man trennt sehr oft gemengte Körper von einander durch Krystallisation): allein auch von dieser Regel giebt es zahlreiche Ausnahmen; denn mehrere analog zusammengesetzte Körper von gleicher Krystallform können in jedem Verhältnisse zusammen krystallisiren.

Das wichtigste unumstössliche Merkmal einer chemischen Verbindung ist: dass deren Bestandtheile **nur in bestimmten Verhältnissen** zur Bildung derselben zusammengetreten sind, gleichgültig, ob die Bestandtheile der Verbindung unmittelbar Elemente sind oder selbst zusammengesetzte Verbindungen.

Wasser, sei es durch unmittelbare Vereinigung seiner Bestandtheile, durch einfache oder durch doppelte Wahlverwandtschaft dargestellt, besteht aus 11,11.. Th. Wasserstoff und 88,88.. Th. Sauerstoff. Kohlensaurer Kalk, sei er künstlich dargestellt, oder fände er sich als Kalkstein, Marmor, Kalkspath oder Arragonit enthält anf 56 Th. Kalk 44 Th. Kohlensäure; suchte man 60 Th. Kalk mit 44 Th. Kohlensäure zu vereinigen, so würde man 100 Th. kohlens. Kalk, aber noch 4 Th. Kalk unverbunden erhalten.

Eine zweite Thatsache ist, dass, wenn zwei ähnlich zusammengesetzte Körper vermöge doppelter Wahlverwandtschaft ihre Bestandtheile gegenseitig austauschen, jeder der ausgetauschten Bestandtheile gerade hinreicht, um mit dem der andern Verbindung sich vollständig zu vereinigen.

2A + 3B und 5C + 4D zersetzen sich gegenseitig; wenn nun 2A gerade hinreicht, um mit 4D sich chemisch zu verbinden, so ist zugleich ausgemacht, dass sich 3B mit 5C zu einem einzigen Körper vereinigen, ohne dass ein Theil von B oder von C unverbunden bliebe.

Dies deutet auf das allgemeine Gesetz hin, dass **die Gewichtsmengen, in welchen sich die Körper unter einander verbinden, in einem gewissen Zahlenverhältnisse zu einander stehen.** Dasselbe findet auch in folgenden Thatsachen seine Bestätigung.

Verbindet sich A mit B in dem Verhältnisse wie 10:7, B mit C wie 7:6, so wird sich C mit A in der Proportion = 6 : 10 verbinden. Weiss man, dass sich 100 Th. Sauerstoff mit 1250 Th. Quecksilber, diese aber wieder mit 200 Th. Schwefel verbinden, so kennt man zugleich das Verbindungsverhältniss zwischen Schwefel und Sauerstoff = 200 : 100. Würden sich 6 C mit 9 D verbinden, so müssten 9 D sich gerade mit 10 A vereinigen. Da Schwefel und Zink in dem Verhältnisse, wie 200 : 406 zusammentreten können, so ist hierdurch das Verbindungsverhältniss zwischen Zink und Sauerstoff = 406 : 100 gegeben; 200 Th. Schwefel können also durch 100 Th. Sauerstoff in der Verbindung mit 406 Th. Zink ersetzt werden, oder 200 Th. Schwefel können gerade die Stelle von 100 Th. Sauerstoff vertreten.

Es kann also in einer Verbindung die Gewichtsmenge eines Körpers durch bestimmte Gewichtsmengen anderer Körper vertreten werden. Die Gewichtsmengen aber, welche sich gegenseitig vertreten, geben zugleich das Verhältniss an, in welchem die sich vertretenden Körper sich selbst wieder unter einander verbinden können.

Wenn sich mit Körper A die Körper B, C, D, E in den Verhältnissen wie 5, 8, 7, 3 : 10 verbinden, so folgt hieraus, dass sich die Körper B, C, D, E in den Verhältnissen von 5 : 8 : 7 : 3 chemisch vereinigen.

Wenn man daher für ein einziges Element, z. B. für Sauerstoff, die Verhältnisse ermittelt hat, in denen sich derselbe mit allen andern Elementen verbindet, so sind in den hiervon abgeleiteten Zahlen zugleich die Verhältnisse angedeutet, in welchen sich diese Elemente wieder unter einander verbinden können. Auf diese Weise hat man für alle Elemente die Gewichtsverhältnisse aufgesucht, in welchen sie sich mit dem Sauerstoff verbinden, und somit zugleich auch die Verhältnisszahlen gefunden, nach welchen sich alle übrigen Elemente unter einander vereinigen.

Da der Sauerstoff sich mit allen Elementen (ausser Fluor) verbindet, und Sauerstoffverbindungen am häufigsten vorkommen, so hat man den Sauerstoff als Einheit bei Vergleichung der Mischungsverhältnisse angenommen. Da aber der Wasserstoff die kleinste Verhältnisszahl hat, und diese in den Verhältnisszahlen mancher andern Elemente aufgeht, so ist es bequemer, die Verhältnisszahlen auf den Wasserstoff als Einheit zu berechnen. Die Zahlen, welche sich aus den Gewichtsverhältnissen ergeben, in denen sich die Elemente verbinden, sind folgende:

Sauerstoff	100,00	8,0	**Molybdän**	574,80	46,0
Aluminium	171,25	13,7	**Natrium**	287,20	23,0
Antimon	1612,50	129,0	**Nickel**	369,33	29,6
Arsenik	940,00	75,2	**Osmium**	1245,00	99,6
Barium	855,29	68,5	**Palladium**	665,47	53,3
Beryllium	58,75	4,7	**Phosphor**	387,84	31,0
Blei	1294,64	103,7	**Platin**	1233,75	98,7
Boron	136,20	10,9	**Quecksilber**	1250,00	100,0
Brom	1000,00	80,0	**Rhodium**	651,96	52,2
Cadmium	696,77	55,8	**Ruthenium**	651,00	52,1
Calcium	250,00	20,0	**Schwefel**	200,00	16,0
Cerium	591,00	47,3	**Selen**	495,28	39,7
Chlor	443,28	35,5	**Silber**	1350,00	108,0
Chrom	329,00	26,3	**Silicium**	277,77	22,3
Didym	620,00	49,6	**Stickstoff**	175,00	14,0
Eisen	350,00	28,0	**Strontium**	548,00	43,8
Fluor	237,50	19,0	**Tantal**	2300,00	184,0
Gold	2462,50	197,0	**Tellur**	801,76	64 2
Jod	1586,00	127,0	**Thorium**	743,86	59,6
Iridium	1233,75	98,7	**Titan**	301,55	24,1
Kalium	490,00	39,2	**Uranium**	750,00	60,0
Kobalt	368,65	29,5	**Vanadin**	856,89	68,7
Kohlenstoff	75,00	6,0	**Wasserstoff**	12,50	1,0
Kupfer	395,60	31,7	**Wismuth**	2600,00	208,0
Lanthan	588,00	47,0	**Wolfram**	1150,78	92,0
Lithium	81,66	6,5	**Zink**	406,59	32,5
Magnesium	150,00	12,0	**Zinn**	735,29	58,9
Mangan	344,68	27,6	**Zirkonium**	280,00	22,4

Die Zahlen bezeichnen also keine absoluten Grössen, sondern deuten nur die durch die genauesten Versuche gefundenen Verhältnisse an, in welchen sich die Elemente unter einander ihrem Gewichte nach zu verbinden, zu mischen pflegen; daher der Name Mischungsgewichte. Aequivalente nennt man sie auch, weil eine solche Zahl die Gewichtsmenge eines Körpers angiebt, welche nöthig ist, um einen andern in einer Verbindung zu ersetzen, und insofern gleiche Geltung für alle übrigen beistehenden Zahlen hat. Die Seite 1 aufgeführten Zeichen der Elemente sind nicht als Abkürzungen der Namen zu betrachten, sondern bedeuten immer 1 Aequivalent; S z. B. bedeutet immer 16 Gewichtstheile Schwefel.

Viele Elemente vereinigen sich aber nicht blos in dem einzigen, durch jene Zahlen ausgedrückten, Verhältnisse; man kennt Elemente, die

sich in drei, vier, ja fünf Verhältnissen mit einem andern Elemente vereinigen; vergleicht man diese Verhältnisse, so findet man, dass die Verhältnisszahl des vermehrten Elementes stets ein Vielfaches von dem oben angegebenen einfachsten Verhältnisse ist.

So verbinden sich 14 Th. Stickstoff mit 8 Th. Sauerstoff im Stickstoffoxydul, mit 16 Th. im Stickstoffoxyd, mit 24 Th. in der salpetrigen Säure, mit 32 Th. in der Untersalpetersäure und mit 40 Th. in der Salpetersäure: 8:16:24:32:40 = 1:2 :3:4:5.

Stösst man bei dieser Vergleichung auf Brüche, so sind diese immer sehr einfach.

276 Th. Mangan verbinden sich mit 8, 12, 16, 24, 28 Th. Sauerstoff, welche Zahlen sich verhalten wie $1:1^1/_2:2:3:3^1/_2$.

So wie die Elemente, verbinden sich auch zusammengesetzte Körper nur in bestimmten Verhältnissen; man kann diese entweder durch directe Versuche ermitteln, oder sie aus den Mischungsgewichten ihrer Bestandtheile berechnen. Addirt man nämlich die Mischungsgewichte der Elemente eines Körpers, so erhält man das Zahlenverhältniss, in dem sich dieser Körper mit andern zusammengesetzten verbinden kann.

Die Schwefelsäure enthält auf ein Mischungsgewicht Schwefel 3 Mischungsgewichte Sauerstoff, also ist 16 + 3 . 8 = 40 das Mischungsgewicht der Schwefelsäure: Kali besteht aus gleichen Mischungsgewichten Kalium und Sauerstoff, also 39,2 + 8 = 47,2 das Mischungsgewicht des Kalis; Schwefelsäure vereinigt sich demnach mit Kali in dem Verhältnisse von 40:47,2; und das Mischungsgewicht des schwefelsauren Kalis ist folglich = 87,2.

Ist in einer aus zwei zusammengesetzten Körpern bestehenden Verbindung ein gemeinschaftliches Element enthalten, so ist die Gewichtsmenge des gemeinschaftlichen Elements ein Multiplum von der in der andern, welches sich in einfachen Zahlen ausdrücken lässt.

100 Th. Schwefelsäure verbinden sich mit 118 Th. Kali, in 100 Th. Schwefelsäure sind 60, in 118 Kali 20 Sauerstoff enthalten; 60:20 = 3:1.

Man benutzt dieses Gesetz häufig, um die Anzahl der Aequivalente Sauerstoff in dem Theile der Verbindung zu bestimmen, welcher ein Plus von Sauerstoff zeigt. Hierin liegt auch der Grund, warum man bei Körpern von gleicher procentischer Zusammensetzung, die also scheinbar isomer sind, doch eine verschiedene Anzahl von Aequivalenten annimmt.

Milchsäure besteht ebensowohl wie das Stärkmehl aus 44,44 Th. Kohlenstoff, 6,17 Th. Wasserstoff und 49,39 Sauerstoff; man könnte nun dieser Znsammensetzung nach annehmen, die Milchsäure so wie das Stärkmehl enthielten gleiche Aequivalente Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff; allein da 100 Th. Milchsäure 138 Th. Bleioxyd sättigen, in jener Milchsäure aber 49,39 Sauerstoff und in dem Bleioxyd 9,87 Sauerstoff, diese Zahlen sich wie 5:1 verhalten, so

nimmt man das fünffache Aequivalent Sauerstoff in der Milchsäure an und schreibt $= C_6 H_5 O_5$, während man aus einem ähnlichen Grunde das Stärkmehl den Aequivalenten nach sich aus 12 Kohlenstoff, 10 Wasserstoff und 10 Sauerstoff bestehend denkt: denn 100 Th. Stärkmehl sättigen nur die halbe Quantität Bleioxyd = 69 Th., in welchen nur 4,93 Sauerstoff enthalten sind; da sich 4,93 : 49,39 = 1 : 10 verhält, so müssen in einem Aequivalente Stärkmehl 10 Aequivalente Sauerstoff enthalten sein.

Solche aus gleichen Gewichtstheilen, aber verschiedenen Aequivalentenmengen, zusammengesetzte Körper nennt man polymer. Es ist hieraus zugleich ersichtlich, dass 100 Th. eines sauerstoffhaltigen Körpers stets eine und dieselbe Quantität Sauerstoff in jedem Körper voraussetzen, mit dem sie sich verbinden sollen.

100 Th. Schwefelsäure verlangen, mit welchem Körper sie sich auch verbinden, immer darin 20,00 Th. Sauerstoff, 100 Th. Milchsäure 10,125 Th. Sauerstoff.

Diese Zahl nun, welche die von 100 Th. einer Säure in einer Base vorausgesetzte Quantität Sauerstoff ausdrückt, hat man die Sättigungscapacität der Säure genannt. Demnach ist 20,00 die Sättigungscapacität der Schwefelsäure und 10,125 die der Milchsäure. Da aber auch zusammengesetzte Körper sich in mehr als einem Verhältnisse mit einander vereinigen können, so ist ersichtlich, dass dann auch jene Zahl nicht constant bleiben kann, sondern durch eine einfache Zahl vermehrt oder getheilt werden muss. Wenn 100 Th. Schwefelsäure in der Base nur 10 Sauerstoff binden, so nimmt man an, dass zwei Aequivalente Schwefelsäure mit einem Aequivalent des gebundenen Körpers vereinigt sind.

Das bisher Gesagte ist der reine Ausdruck der Erfahrung, begründet auf unbestrittene, völlig erwiesene Thatsachen; eine weitere arithmetische Entwicklung jener Gesetze giebt die *Stöchiometrie*.

Man hat sich vielseitig bemüht, für jene unumstösslichen Thatsachen, für jene unveränderlichen Gesetze eine bestimmte Ursache aufzufinden, und glaubt sie in der endlichen Theilbarkeit der Materie, in dem Vorhandensein höchst kleiner, untheilbarer Körper (Atome) gefunden zu haben.

Das Wort Atom hatte lange Zeit in den Philosophemen der Alten eine Hauptrolle gespielt, war aber beinahe in Vergessenheit gekommen, als Dalton es zuerst zur Erklärung der chemischen Proportionen und ihrer Multipeln benutzte. Die Erklärung der chemischen Proportionen durch die Annahme von kleinsten untheilbaren Theilchen fand sehr bald Eingang unter den Chemikern, da sich nach dieser Ansicht die meisten der oben beschriebenen Thatsachen mit Leichtigkeit deuten lassen.

Man denkt sich dieser Theorie zufolge, dass die Materie den Raum nicht stetig erfüllt, sondern aus kleinen untheilbaren Theilchen besteht, welche von einer Wärmeatmosphäre umgeben sind. *Bei einer chemischen Verbindung durchbrechen die Atome heterogener Körper die Wärmehülle, legen sich aneinander (Juxtaposition) und haben nun eine gemeinschaftliche Wärmehülle, bilden nun ein neues zusammengesetztes Atom*, welches auf mechanischem Wege untheilbar ist. Jene kleinsten Theilchen haben nach der atomistischen Theorie eine gewisse Ausdehnung, bestimmte Form und bestimmtes Gewicht.

Für das *Volumen der Atome* hat man nie eine vergleichbare Grösse angegeben; doch denkt man sich dasselbe für alle Elemente gleich oder doch in einfachem Verhältniss stehend.

Rücksichtlich der *Form* der Atome nimmt man an, dass sie etwas zur Krystallform der Körper beitragen, und schliesst daher rückwärts von der Krystallform eines Körpers auf die Gestalt seiner Atome.

Die *absoluten Gewichte* dieser Atome kennt man nicht, sie müssen aber bei gleichem Volumen in demselben Verhältnisse zu einander stehen, wie die Zahlen der Mischungsgewichte. Aus dem letztern Umstande leitet man den Grund ab, weshalb die chemischen Stoffe sich nur in bestimmten Verhältnissen mit einander verbinden können: da die Atome verschiedenes Gewicht haben, so kann in einer gleich grossen Gewichtsmenge zweier Körper nicht eine gleich grosse Anzahl Atome enthalten sein, und hingegen kann eine gleich grosse Anzahl Atome nicht dasselbe Gewicht haben, sondern die Gewichte dieser Anzahl von Atomen werden in demselben Verhältnisse zu einander stehen, wie die Gewichte der einzelnen Atome selbst; daher der Ausdruck Atomgewicht für Aequivalent.

Insofern als nur ein Atom, nicht aber ein Theil desselben aus seiner Stelle in einer Verbindung verdrängt werden kann, ist es erklärlich, warum bestimmte Mengen eines Körpers nothwendig sind, um ihn in einer Verbindung zu ersetzen.

Die Körper verbinden sich in mehr als in einem Verhältnisse, da sich an das eine Atom noch mehr als ein einziges anlegen kann.

Das Aequivalent eines zusammengesetzten Körpers ist gleich der Summe der Aequivalente, weil das Gewicht einer Gruppe von Atomen gleich sein muss der Summe der Gewichte der einzelnen Atome; daher nennt man die Zahlen, um welche sich der eine Factor einer Verbindung vermehrt, *Atome;* 16 Th. Schwefel können sich nur mit 8 oder 16 oder 24 Th.

Sauerstoff verbinden, weil sich einem Atom Schwefel nur ein ganzes Atom Sauerstoff oder zwei oder drei ganze anlegen können; daher sagt man, die Schwefelsäure bestehe aus einem Atom Schwefel und drei Atomen Sauerstoff, und schreibt SO_3.

In den chemischen Formeln bezeichnet man den Sauerstoff auch durch Punkte, welche über die Chiffre des Elementes gesetzt werden, mit dem der Sauerstoff verbunden ist; also wird die Schwefelsäure auch $= \dddot{S}$ geschrieben.

Da sich ferner nur Atomgruppen an einander legen können, so ist klar, warum auch zusammengesetzte Körper sich nur in bestimmten Verhältnissen mit einander vereinigen; es geschieht hier ganz aus dem nämlichen Grunde, aus welchem sich die elementaren Atome nur in bestimmten Verhältnissen verbinden. Da indessen sich einige Elemente so wie zusammengesetzte Körper auch in Brüchen ihrer Aequivalente mit einander verbinden, ein Bruch eines Atoms aber nach der Basis dieser Theorie undenkbar ist, so nimmt man an, dass in solchen Körpern sich von jedem Bestandtheile mehrere Atome zusammengelegt haben.

Endlich erklärt die atomistische Theorie auf sehr einfache Weise jenes Gesetz, dass in einer Verbindung zweier Körper, die ein gleichnamiges Element enthalten, die Anzahl der Aequivalente des gemeinschaftlichen Elements in dem einen Körper zu der in dem andern stets in einem sehr einfachen, meist durch ganze Zahlen ausdrückbaren, Verhältnisse steht.

Die Erscheinungen der *Isomerie* finden in der atomistischen Theorie dadurch eine genügende Erklärung, dass man in isomeren Körpern dieselbe Anzahl von Atomen sich verschieden gruppirt denkt.

Ameisenäther und essigsaures Methyloxyd sind einander isomer; ihre empirische Formel ist $C_6H_6O_4$; man denkt sich aber im Ameisenäther die Atome so gruppirt, dass das zusammengesetzte Atom Ameisensäure $= C_2HO_3$ mit dem zusammengesetzten Atom Aether C_4H_5O zusammengelegt ist; im essigsauren Methyloxyd aber die Atomengruppe $C_4H_3O_3$ mit der Gruppe C_2H_3O verbunden. Solche Körper, die ein gleiches Atomgewicht bei gleicher Zusammensetzung haben, in denen man aber die verschiedene Gruppirung der Atome mit einiger Wahrscheinlichkeit zu kennen glaubt, wie in dem oben angeführten Beispiele, nennt man **metamer**. Ueber Polymerie vergl. S. 8.

Mit so viel Leichtigkeit sich nun auch die Gesetze chemischer Verbindung aus jener Theorie erklären lassen, so ist die Existenz von Atomen darum noch nicht erwiesen; denn dies würde ein Schluss im Kreise sein. An sich widerspricht den Grundbegriffen unseres Geistes die Annahme, dass es eine Grösse gebe, die nicht mehr einer Theilung fähig sei; ebensowenig als man sich den kleinsten Zeittheil untheilbar denken kann, lässt

sich einsehen, warum eine Raumgrösse nicht weiter getheilt werden könne. Und ist es wirklich eine Erklärung, wenn wir das in sehr kleinen Theilen für unmöglich ausgeben, was in grössern möglich ist? wenn wir über die Grenzen unsrer Wahrnehmung das hinausrücken, was innerhalb derselben offenbar unmöglich erscheint? Sollte die Natur, die wir sonst alle Grenzen fliehen oder überspringen sehen, hier ihrem Grundsatze untreu geworden sein, und sich selbst eine Schranke gesetzt haben, über welche hinaus sie die Theilbarkeit von Raumtheilen nicht mehr zulässt?

Wollaston suchte für die atomistische Theorie anzuführen, dass, wenn die Materie bis in's Unendliche theilbar wäre, sich alsdann unsre Atmosphäre vermöge ihrer unendlichen Expansion bis auf andere Himmelskörper erstrecken und dort für unsere Fernröhre wahrnehmbar werden müsste; man hat aber an mehrern Himmelskörpern noch keine Atmosphäre entdecken können. Poisson suchte dagegen zu beweisen, dass die atmosphärische Luft in den äussersten Theilen ihren elastich-flüssigen Zustand und somit auch ihre Ausdehnsamkeit verlieren müsse. Die atomistische Theorie lässt sich also weder durch reine Vernunftschlüsse, noch durch physische Thatsachen begründen; im Gegentheil lässt sie manche Erscheinungen der chemischen Verbindung unerklärt, ja wir stossen bei Betrachtung der Atome im gasförmigen Zustande auf Widersprüche, die sich kaum genügend durch Annahme untheilbarer Molecüle deuten lassen. Indessen ist diese Hypothese nicht gänzlich zu verwerfen, da sie nicht nur zum leichtern Verständniss der Gesetze der chemischen Proportionslehre führt, sondern auch, in Ermangelung einer bessern Anschauungsweise der Verbindungsverhältnisse chemischer Körper, zu weitern Forschungen und Entdeckungen leitet: Eigenschaften, die eine Theorie mehr annehmbar als verwerflich machen. Der Chemiker geht also bei Betrachtung der Verbindungsweise chemischer Körper von dem untheilbaren Körper, dem Atome, aus, wie der Mathematiker, der sonst stets im Reiche der Wirklichkeit bleibt, in der Geometrie von dem raumlosen Punkte; keiner ist deshalb an den Glauben gebunden, es existire eine Grösse ohne Ausdehnung oder eine solche ohne Theilbarkeit.

Ehe wir die atomistische Theorie auf die Verhältnisse anwenden, in welchen sich die gasförmigen Körper ihrem Volumen nach mit einander verbinden, stellen wir die unbestrittenen Thatsachen voran, welche das reine Ergebniss des Versuchs sind. Gay Lussac hat uns zuerst das Gesetz kennen gelehrt, dass *elastich-flüssige Körper sich nur in sehr einfachen*

und constanten Verhältnissen ihrer Volumina mit einander vereinigen. So verbinden sich:

1	Vol.	Stickstoffgas	mit	1	Vol.	Sauerstoffgas	zu	2	Vol.	Stickstoffoxydgas
1	-	Chlorgas	-	1	-	Wasserstoffg.	-	2	-	Salzsäuregas
1	-	Iodgas	-	1	-	— —	-	2	-	Iodwasserstoffgas
1	-	Quecksilberg.	-	1	-	Chlorgas	-	1	-	Quecksilberchloridgas
1	-	Quecksilbergas	-	1	-	Bromgas	-	1	-	Quecksilberbromidgas
2	-	Wasserstoffgas	-	1	-	Sauerstoffgas	-	2	-	Wassergas
2	-	Stickstoffgas	-	1	-	— —	-	2	-	Stickstoffoxydulgas
2	-	Quecksilbergas	-	1	-	Chlorgas	-	2	-	Quecksilberchlorürgas
1	-	Stickstoffgas	-	3	-	Wasserstoffg.	-	2	-	Ammoniakgas
1	-	Arsengas	-	3	-	Sauerstoffgas	-	1	-	arsenige Säure
1	-	Schwefelgas	-	3	-	Chlorgas	-	3	-	Chlorschwefelgas
1	-	— —	-	6	-	Sauerstoffgas	-	6	-	schweflige Säure
1	-	— —	-	6	-	Wasserstoffg.	-	6	-	Schwefelwasserstoffgas
1	-	Phosphorgas	-	6	-	Wasserstoffg.	-	4	-	Phosphorwasserstoffgas
1	-	Arsengas	-	6	-	— —	-	4	-	Arsenwasserstoffgas
1	-	Schwefelgas	-	6	-	Quecksilberg.	-	9	-	Schwefelquecksilbergas
1	-	— —	-	9	-	Sauerstoffgas	-	6	-	Schwefelsäuregas.

Aus diesen Beispielen ist ersichtlich, dass die gasigen Elemente sich nicht nur in einfachen Verhältnissen ihrer Volumina verbinden, sondern dass auch das Product dieser Verbindung rücksichtlich seines Volumens ein sehr einfaches Verhältniss zu dem seiner Bestandtheile zeigt.

Ein zweiter Gegenstand, auf welchem die unten anzuführende Ansicht fusst, betrifft die Thatsache, dass *alle Gasarten bei gleichem Druck und gleicher Temperatur innerhalb gewisser Gränzen sich gleichförmig und in gleichem Grade ausdehnen oder verdichten*, während bekanntlich bei festen und tropfbarflüssigen Körpern die Ausdehnbarkeit und Zusammendrückbarkeit unter gleichen Bedingungen höchst verschieden ist.

Coërcibel nennt man die Gase, welche durch Druck oder Abkühlung oder beide Mittel zugleich in den tropfbarflüssigen oder festen Aggregatzustand übergeführt werden können; permanent heissen die Gase, bei denen eine Verdichtung noch nicht möglich war. Die ersteren weichen in der Nähe ihrer Verdichtung bedeutend von obigem Gesetz (dem Mariotti'schen) ab; die letzteren nur bei sehr excessivem Druck. Durch die genauesten Versuche sind folgende Coëfficienten für die Ausdehnung von 0°—100° bei 760 mm. Druck gefunden worden:

Atmosphärische Luft	0,3665
Stickstoff	0,3668
Wasserstoff	0,3656
Cyan	0,3682
Kohlenoxyd	0,3666
Kohlensäure	0,3690
schweflige Säure	0,3902
Salzsäuregas	0,3681

Durch einen 3600 Mal stärkern Druck, als der der Atmosphäre ist, liessen sich von folgenden Gasen, welche bei einem Druck von 4000 Atmosphären und bei —80° noch permanent sich zeigten, in einen Raum pressen:

von Stickstoff	das 710fache Volumen	
- Kohlenoxyd	- 730 -	-

von atmosph. Luft das 800fache Volumen
- Leuchtgas - 850 - -
- Wasserstoff - 1040 - -

Alle einfachen permanenten Gase haben bei gleichem Volumen, gleicher Temperatur und gleichem Druck eine gleiche Wärmecapacität, z. B. Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, atmosphärische Luft, während bei den coërcibeln Gasen, tropfbarflüssigen und festen Körpern trotz der Gleichheit der genannten Verhältnisse sich immer eine Verschiedenheit der Wärmecapacität zeigt.

Eine vierte, nur auf Versuche sich gründende Erfahrung ist, dass *die oben berechneten Aequivalente zu den specifischen Gewichten der Gasarten (das des Sauerstoffs als Einheit genommen) in sehr einfachen Verhältnissen stehen, ja mit denselben oft völlig zusammenfallen.* Dies ist aus folgender Vergleichung zu ersehen:

		Spec. Gew.		Mischungsgew.				
Sauerstoffgas	=	1,000000	:	1,0000	=	1	:	1
Wasserstoffgas	=	0,062637	:	0,1250	=	1	:	2
Stickstoffgas	=	0,878560	:	1,7500	=	1	:	2
Chlorgas	=	2,213250	:	4,4328	=	1	:	2
Bromgas	=	4,891500	:	10,0000	=	1	:	2
Iodgas	=	7,891450	:	15,8600	=	1	:	2
Schwefelgas	=	6,034957	:	2,0000	=	3	:	1
Phosphorgas	=	3,923100	:	3,9204	=	1	:	1
Arsengas	=	9,400840	:	9,4000	=	1	:	1
Quecksilbergas	=	6,329110	:	12,5000	=	1	:	2

Der Annahme untheilbarer Molecüle zugethan, folgert Berzelius aus diesen vier Thatsachen zunächst, dass *in gleich grossen Voluminibus aller einfachen Gase eine gleichgrosse Anzahl von Atomen enthalten sei;* sonst liesse sich nicht einsehen, warum bei dem ganz gleichen physischen Verhalten der verschiedensten Gase doch die in jedem Gasvolumen enthaltenen Atome gerade ausreichten, um sich gegenseitig vollständig zu verbinden; hieraus ergiebt sich ganz einfach, dass *die specifischen Gewichte der elementaren Gase ihren Atomgewichten proportional* sein müssen.

Wenn ein Cubikcentimeter Chlor 100 Atome Chlor enthält, so muss ein Cubikcentimeter Wasserstoff ebensoviel Atome von diesem enthalten; denn sonst könnten sich nicht gleiche Volumina beider Gase gerade zu Chlorwasserstoff verbinden: die Summe des Gewichts von 100 At. Chlor muss sich alsdann zu der von 100 At. Wasserstoff ebenso verhalten, wie das Gewicht eines Cubikcentimeters Chlor zu dem eines Cubikcentimeters Wasserstoff.

Berzelius schliesst hieraus, dass sich das wahre Gewicht der Atome aus dem specifischen Gewichte der Gase ergebe, und nimmt daher Volumen und Atome als völlig identisch an, während Dumas und Liebig

noch Atom von Aequivalent unterscheiden. Das Atomgewicht des Wasserstoffs, Stickstoffs, Chlors, Broms, Iods (und Fluors) ist deshalb nach der Volumentheorie halb so gross, als jenes, welches aus den den Sauerstoff ersetzenden Gewichtsmengen berechnet ist. Indessen hat die Ausmittlung der specifischen Gewichte des Schwefels, Phosphors, Arsens und Quecksilbers gnügend erwiesen, dass jenes Postulat, die Atomgewichte der Elemente seien den specifischen Gewichten ihrer Gase proportional, wenigstens nicht auf alle Körper angewendet werden könne.

Das Atomgewicht des Schwefels würde bei consequenter Befolgung der Volumentheorie dreimal so gross, als das oben nach der Corpusculartheorie bestimmte sein, und die Zusammensetzung der Schwefelsäure aus 1 Atom Schwefel und 9 Atom Sauerstoff bestehend angenommen werden. Dagegen ist die Zusammensetzung der Schwefelsäure = SO_3 so bestimmt erwiesen (der Sauerstoff der Base in allen schwefelsauren Salzen verhält sich zu dem der Säure = 1:3), dass man sowohl hier beim Schwefel, als beim Phosphor, Arsen und Quecksiber allgemein von der Volumentheorie abgegangen ist, und die Atomgewichte dieser Körper nach den Gewichtsverhältnissen bestimmt, in denen sie sich verbinden und gegenseitig ersetzen können; vielleicht sind die Abweichungen dieser nur bei höhern Temperaturen bestehenden Gase von dem Verhalten anderer Folge der allotropischen Zustände, welche Phosphor, Schwefel u. s. w. im starren Zustand zeigen.

Abgesehen von diesen Inconcinnitäten, welche nur eine theilweise Annahme der Volumentheorie gestatten, hat sie auch den Mangel, dass aus ihr für die Mehrzahl der Elemente das Atomgewicht gar nicht berechnet werden kann, da die meisten nicht in den gasförmigen Zustand versetzt werden können.

Nichtsdestoweniger können die obigen Thatsachen zu einer Berechnung der specifischen Gewichte hypothetischer Gase und genauern Regulirung und Controle der Atomgewichte der Elemente wie zur Ermittlung der atomistischen Zusammensetzung mancher Körper mit grossem Vortheil benutzt werden.

Unter der Voraussetzung, dass 1 Aequivalent Kohlenstoff 1 Volum Kohlengas entspricht, ergiebt sich das spez. Gewicht dieses Gases zu 0,837; denn die Kohlensäure besteht dann aus 2 Vol. Sauerstoffgas und 1 Vol. Kohlengas, welche sich zu 2 Vol. verdichtet haben.

2 Vol. Kohlensäure aber wiegen im Verhältniss zur atmosph. Luft

$$2 . 1{,}524 = 3{,}048$$

2 Vol. Sauerstoff = $2 . 1{,}1056 = 2{,}211$

folglich 1 Vol. Kohlengas $= 0{,}837$

Daraus kann man weiter für organische flüchtige Verbindungen das Atomgewicht berechnen, wenn dasselbe wegen geringer Verwandtschaftsäusserungen der Verbindung nicht aus der Sättigungscapacität zu entnehmen ist; z. B. findet man das spec. Gewicht des gasigen Holzgeistes = 1,12, dessen procentische Zusammensetzung C = 37,9 H = 12,4 O = 49,8; nun ist

$$100 : 37{,}9 = 1{,}12 : x = 0{,}424$$
$$100 : 12{,}4 = 1{,}12 : x = 0{,}138$$
$$100 : 49{,}8 = 1{,}12 : x = 0{,}557$$

0,424 : 0,837 (spec. Gew. des Kohlenstoffgases) = 1/2 : 1
0,138 : 0,0688 - - - Wasserstoffg. = 2 : 1
0,557 : 1,1056 - - - Sauerstoffg. = 1/2 : 1

Demnach sind in einem Volumen Holzgeistgase 1/2 Vol. Kohlenstoffgas, 2 Vol. Wasserstoffgas und 1/2 Vol. Sauerstoffgas enthalten. 1 Vol. Kohlenstoff, 4 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff condensiren sich daher zu 2 Vol. Holzgeist; denn 1 Vol. Kohlenstoffg. = 0,837
4 - Wasserstoffg. = 0,2752
1 - Sauerstoffg. = 1,1056

$$2{,}2178 \quad \frac{2{,}2178}{2} = 1{,}1089 = \text{dem specifischen}$$

Gewichte des Holzgeistdampfes.

Auf diese Weise lehrt uns die Stöchiometrie weitere Anwendungen des oben angegebenen Gesetzes.

So einfach die Verbindung der Gase nach Volumen ausgedrückt werden kann, so verwickelt sind die Volumenverhältnisse, nach welchen sich tropfbar flüssige und starre Körper chemisch vereinigen; die Zufälligkeiten, denen besonders die letztern in Anordnung ihrer kleinsten Theilchen unterworfen sind, und die Schwierigkeiten, das specifische Gewicht und daraus das Volumen dieser zu bestimmen, lassen es kaum anders erwarten — allein wenn nicht für alle, so ist doch für einzelne Elemente im starren Zustand ein Zusammenhang unbestreitbar. Die Aehnlichkeit, welche einzelne starre Elemente in ihrem allgemeinen chemischen Charakter haben findet sich auch in ihrem Atomvolumen; unter Atomvolumen aber versteht man die Quotienten des specifischen Gewichtes in das Atomgewicht.

Elemente.	Atomgew.	Spec. Gew.	Atomvolum.
Eisen	350	7,7	45
Mangan	344,7	7,8	44
Nickel	369,3	8,4	44
Kobalt	368,6	8,4	44

In gleicher Weise haben Iridium, Palladium, Platin, das Atomvolumen von 57 gemein; für Chrom und Molybdän sind sie 64 und 68, für Natrium und Kalium 292 und 583 (es ist aber 2 . 292 = 584). Die Atomentheorie findet ferner in 2 durch vielfältige Beobachtungen erwiesenen Umständen gewichtige Stützen, in dem genauen Zusammenhang der Atomgewichte mit der specifischen Wärme der Körper und mit der Gestalt.

Wenn gleiche Gewichte verschiedener Stoffe um gleich viel Grade erwärmt werden sollen, findet man, dass fast für jeden Stoff eine andre Wärmemenge nöthig ist. Man nennt diese Eigenschaft Wärmecapacität, specifische Wärme und bezieht sich meist auf die Wärmecapacität des Wassers, bei Gasen auch auf die der Luft als Einheit; die specifische Wärme des Schwefels wird z. B. ausgedrückt durch 0,20 d. h. während durch eine gewisse Wärmemenge 1 Theil Wasser um 10 erwärmt wird, werden es 5 Theile Schwefel; die specifische Wärme steht also im umgekehrten Verhältniss des Wärmeeffects auf verschiedene Stoffe. Obgleich eine genaue Bestimmung der Wärmecapacitäten durch verschiedene Umstände ungemein erschwert wird, so ergiebt sich doch jetzt schon aus Arbeiten von Dulong, und Petit, Clement und Desormes, Regnault, Avogadro und andrer verdienter Forscher ein unverkennbarer Zusammenhang zwischen dem Atomgewicht und der specifischen Wärme der Elemente und ihrer Verbindungen. Die *jetzt gebräuchlichen Atomgewichte stehen zu einander meist im umgekehrten Verhältniss als die Wärmecapacitäten;* durch Multiplication der letztern mit den ersten werden entweder gleiche oder in einfachem Verhältniss stehende Producte erhalten:

Elemente.	Atomgewicht.	Spec. Wärme.	Product.
Schwefel	16	0.20	3,2
Selen	39,7	0,083	3,2
Quecksilber	100	0,033	3,3
Silber	108	0,057	6,2

Noch einfacher gestaltet sich das Verhältniss, wenn nach Garnier die Zusammensetzung des Wassers aus 2 Volumatomen Wasserstoff und 1 Volumatom Sauerstoff berücksichtigt und die Zahl der Elemente mit $^9/_3 = 3$ d. i. dem *mittleren Atomgewicht des Wassers* und andern Theils die specifische Wärme des Elements mit der des Wassers verglichen wird; es ergiebt sich, dass diese Grössen im umgekehrten Verhältniss stehen, sodass das mittlere Atomgewicht des Wassers getheilt durch das Atomgewicht eines Elementes gleich der specifischen Wärme dieses ist:

Elemente.	Atomgewicht.	Spec. Wärme	
		berechnet	gefunden.
Schwefel	16	$\frac{3}{16}=0{,}190$	0,200
Selen	39,7	$\frac{3}{39{,}7}=0{,}076$	0,083
Quecksilber	100	$\frac{3}{100}=0{,}033$	0,033
Silber	108	$\frac{3}{108}=0{,}029$	0,057

Wie das Silber verhalten sich einige andere Elemente; die Anomalie schwindet, wenn das Atomgewicht halbirt wird, dann $\frac{2.3}{108}=0{,}058$ und in der That ist diese Veränderung von einigen Chemikern vorgenommen worden. Einige andere Umstände sprechen noch für diese Massregel, andere dagegen; für den Anfänger sind des leichteren Verständnisses wegen die allgemein üblichen Zahlen, wie sie Seite 6 aufgeführt werden, vorzuziehen.

Seite 4 ist erwähnt worden, dass verschiedene Körper, ohne ein echemische Verbindung mit einander einzugehen, doch zusammenkrystallisiren können; es beruht dies auf der *Isomorphie* der Körper; isomorph nennt man die Stoffe, welche sich in einer Verbindung im Verhältniss ihrer Aequivalentzahlen vertreten können, ohne eine wesentliche Veränderung der Form zu verursachen, z. B. kann das dem Eisen isomorphe Nickel beliebige Mengen des ersteren im Eisenvitriol ersetzen, bis dieses Salz endlich in Nickelvitriol übergegangen ist.

Vollkommen isomorphe Körper oder *isotome* sind diejenigen, bei denen Krystallform, stöchiometrische Formel und Atomvolumen gleich sind; bleiben die letztern Erfordernisse zum Theil oder ganz unerfüllt, so heissen die Körper *homöomorph*. *Polymer isomorph* sind die Körper, welche in einem Multiplum ihres Aequivalents einen andern Körper bei gleichbleibender Krystallform vertreten (nach Scheerer z. B. 3 HO = MgO). *Heteronome Isomorphie* ist die Homöomorphie, bei welcher durch Division des *ungleichen* Atomvolumens durch die Atomenzahl der Verbindung die Forderung des *gleichen* Atomvolumens erfüllt wird. Dana fand hierdurch ein neues Band, das die Turma-

line verknüpft; einigen Turmalinen kommen folgende Formeln und (nach Sauerstoffzahlen) folgende Atomvolumina zu:

$$(RO)_3 (SiO_3)_2 + 3 (R_2 O_3, SiO_3) = 1808$$
$$(RO)_3 (SiO_3)_2 + 6 (R_2 O_3 . SiO_3) = 3013$$
$$(RO) (SiO_3) + 4 (R_2 O_3 . SiO_3) = 1850$$

1808 aber, 3013 und 1850 geben die Zahl 44, wenn sie durch die Atomenanzahlen ihrer Formeln 41, 68 und 42 getheilt werden.

Wenn in einer Verbindung ein Bestandtheil durch einen isomorphen Körper theilweise vertreten wird, so drückt man dies durch folgende Construction der Formel aus:

$$\left.\begin{matrix} KO \\ H_4NO \end{matrix}\right\} . SO_3 + \left.\begin{matrix} Al_2\,O_3 \\ Fe_2\,O_3 \end{matrix}\right\} . 3 SO_3 + 24 HO.$$

Die beiden Einschliessezeichen bedeuten hier, dass in dem sogenannten Alaun je 47 Th. Kali durch je 26 Th. Ammoniumoxyd und je 51 Th. Thonerde durch je 80 Th. Eisenoxyd ersetzt werden können, ohne dass die oktaëdrische Form der Krystalle geändert wird.

Man sucht die Ursache des Isomorphismus nach der atomistischen Theorie in einer gleichen Lage und Form der Molecüle analoger Körper, und wendet daher den Isomorphismus zur Controlirung der Atomgewichte und zur genauern Ermittlung atomistischer Zusammensetzung an.

Die atomistische Theorie, entsprungen aus den mechanischen Erscheinungen chemischer Verbindungen, den Gewichts- und Volumverhältnissen, reichte keineswegs hin, alle die chemische Verbindung begleitenden Erscheinungen zu erklären; jene dauernde und vollkommene Veränderung in den Eigenschaften chemisch verbundener Körper, jene die Vereinigung derselben so oft begleitenden Erscheinungen von Wärme und Licht liessen sich durchaus nicht aus der blossen Juxtaposition der kleinsten Theilchen einer trägen Materie herleiten. Man suchte daher dem Wesen der chemischen Verwandtschaft selbst mehr nachzuforschen; es genügte nicht mehr, die chemischen Phänomene aus jener unbekannten Ursache, die man Affinität nannte, abzuleiten; man bestrebte sich vielmehr, aus dieser unbekannten Ursache eine bekannte zu machen, indem man eine Erklärung der chemischen Verwandtschaft selbst zu geben suchte.

Bei diesem Bestreben sprang sehr bald die auf Versuche und Beobachtungen begründete Analogie zwischen electrischen und chemischen Wirkungen in die Augen. Die an sich unbestrittenen Thatsachen, welche die Gründung der *electrochemischen Theorie* veranlassten, sind folgende:

Keine chemische Verbindung oder Zersetzung geht vor sich ohne erweisliche Entwicklung von Electricität, sowie nur in sehr seltenen Fällen Contactelectricität sich erzeugt ohne Chemismus.

Bei jeder chemischen Verbindung findet eine, wenn auch noch so geringe, Entwicklung von Wärme und nicht selten auch von Licht statt; dasselbe gilt von der Ausgleichung der Electricitäten; es ist bekannt, dass durch Galvanismus die höchsten Hitzegrade, die stärkste Lichtentwicklung hervorgerufen werden können. Die bei chemischen Verbindungen entwickelte Wärme lässt sich weder durch Freiwerden latenter Wärme, noch durch Veränderung der Wärmecapacitäten genügend erklären (s. unten Verbrennung). Wärme verstärkt chemische Verwandtschaften und befördert chemische Verbindungen, sowie sie oft Electricitätsentwicklung unterstützt. Der Turmalin erhält durch Erwärmen electrische Pole.

D a v y fand, dass durch Electricität die stärksten chemischen Verwandtschaften aufgehoben werden, dass aber auch Stoffe sich durch dieselbe verbinden lassen, deren Verwandtschaft zu einander sonst äusserst schwach ist; er lehrte ferner, dass zwei Körper, welche zu einander Verwandtschaft haben, in gegenseitige Berührung gebracht, sich mit ungleichnamiger Electricität laden (Kalk und Oxalsäure); dass endlich bei allmähligem Erwärmen die electrische Spannung auf beiden Seiten zunimmt, bis die Körper (meist unter Entwicklung von Licht und Wärme) sich mit einander chemisch vereinigen, worauf dann alle electrische Spannung verschwunden ist (Schwefel und Kupfer).

Endlich hat F a r a d a y durch sehr schöne Versuche dargethan, dass bei Zersetzung verschiedener Körper durch denselben electrischen Strom in gleichen Zeiten die Quantitäten der verschiedenen getrennten Elemente proportional seien ihren Mischungsgewichten.

Durch einen Strom, welcher 9 Th. Wasser zerlegt, werden in derselben Zeit 166,2 Th. Iodkalium und 143.5 Chlorsilber zersetzt, so dass sich am positiven Pole die den Aequivalenten von 8 Th. Sauerstoff entsprechenden 127 Th. Iod und 35,5 Th. Chlor, am negativen Pole aber 1 Th. Wasserstoff, 39,2 Th. Kalium und 108,0 Th. Silber ausscheiden.

Auf diese Thatsachen sich stützend, hat man zur Erklärung der Verwandtschaftserscheinungen vorzüglich folgende Hypothesen aufgestellt. Zunächst nimmt man an, den Atomen der Elemente seien beide Electricitäten, positive und negative, inwohnend; durch Berührung ungleichartiger Körper würde in den Atomen derselben eine electrische Spannung hervorgerufen, welche um so bedeutender werde, je entgegengesetzterer Natur

die Körper selbst sind. Bei einem bestimmten Punkte und bei völliger Beweglichkeit der Atome vereinigten sich die ungleichnamigen Electricitäten, die einander genäherten heterogenen Molecüle blieben an einander haften und die chemische Verbindung sei vollbracht; Wärme- und Lichtentwicklung hätte ihren Grund in der Ausgleichung der Electricitäten.

Da man aber nach dieser Hypothese erwarten sollte, dass nach aufgehobener Spannung zwischen den Electricitäten auch keine Anziehung mehr zwischen den heterogenen Molecülen stattfinde, so hat Ampère, um die Fortdauer der chemischen Verbindung zu erklären, angenommen, jedes Molecül enthalte eine innere constante, unzertrennliche Electricität und eine dieser entgegengetzte äussere, bewegliche, welche gleichsam eine Atmosphäre um das Atom bilde; bei der chemischen Verbindung rühre die Licht- und Wärmeentwicklung nur von der Ausgleichung jener beweglichen Electricität her; die constante Electricität der Molecüle erhalte aber ihre Spannung, und somit sei das Zusammenhaften der ungleichartigen Atome erklärt.

Da jedoch aus dieser Hypothese nicht ersichtlich wird, warum ein Körper zu einem zweiten sich negativ, zu einem dritten sich positiv verhalten, und mit beiden sich vereinigen kann, so hat Berzelius, Erman's Entdeckung unipolarer Leiter zu Hülfe rufend, eine andre Ansicht aufgestellt. Berzelius denkt sich jedes Atom eines Elements als einen Körper, welcher durch Berührung mit einem andern electrische Pole annimmt, und zwar so, dass meist einer der beiden Pole prävalirt. Herrscht in einem Atome der positive Theil vor, so wird der Körper, dem Kreis der Volta'schen Säule ausgesetzt, meist aus seinen Verbindungen vom negativen Pole angezogen, und man nennt daher denselben einen *positiven;* im Gegentheil wird er ein *negativer* zu nennen sein. Bei der chemischen Verbindung zweier Körper gleichen nur zwei der entgegengesetzten Pole ihre Electricitäten aus, die andern beiden ungleichnamigen Pole bleiben in Spannung, da sich hier die Körper wie unipolare Leiter verhalten mögen; hieraus erklärt sich die dauernde Vereinigung der Molecüle. Berzelius hat nun, je nachdem der eine oder der andere Pol in dem Atome eines Elementes mehr oder weniger prävalirte, sämmtliche Elemente in eine Reihenfolge gebracht, ähnlich der, wie sie Volta für die Electromotore anordnete. Nach ungefähren Bestimmungen würde sie etwa folgende sein:

Sauerstoff	**Titan**	**Zink**
Schwefel	**Silicium**	**Mangan**
Stickstoff	**Wasserstoff**	**Didym**
Fluor	**Gold**	**Cerium**
Chlor	**Osmium**	**Lanthan**
Brom	**Iridium**	**Thorium**
Iod	**Platin**	**Zirkonium**
Selen	**Rhodium**	**Aluminium**
Phosphor	**Palladium**	**Yttrium**
Arsen	**Quecksilber**	**Terbium**
Chrom	**Silber**	**Erbium**
Vanadium	**Kupfer**	**Beryllium**
Molybdän	**Uran**	**Magnesium**
Wolfram	**Wismuth**	**Calcium**
Bor	**Zinn**	**Strontium**
Kohlenstoff	**Blei**	**Barium**
Antimon	**Kadmium**	**Lithium**
Tellur	**Kobalt**	**Natrium**
Tantal	**Nickel**	**Kalium.**
Niobium	**Eisen**	

Sauerstoff ist in dieser Reihe der negativste, Kalium der positivste Körper; unter den negativen Körpern prädominirt im Sauerstoff der negative Pol am meisten, im Kalium hingegen der positive Pol; je entfernter zwei Elemente von einander in der electrischen Reihe liegen, desto grösser ist ihr electrischer Gegensatz, desto kräftiger die Verwandtschaft; je näher dagegen zwei Körper einander stehen, desto geringer ist die electrische Spannung, desto schwächer die Verwandtschaft.

Da sich diese Sätze in der Erfahrung keineswegs durchgehends bestätigen, so nimmt Berzelius an, in manchen Elementen sei die Intensität der einen Polarität bedeutender, als in einem andern negativern oder positivern Elemente, und daher die scheinbaren Widersprüche, die sich bei Anwendung dieser Theorie finden. Auch die zusammengesetzten Körper behalten meist eine bestimmte Polarität bei, und sie lassen sich daher in eine ähnliche electrische Reihe bringen, wie die Elemente.

Da also nach dieser Ansicht nur polare Gegensätze eine chemische Verbindung hervorzubringen vermögen, so wird zugleich hieraus klar, warum wir in der anorganischen Chemie meist nur binäre Zusammensetzungen finden, d. h. Verbindungen von je zwei Elementen oder analog zusammengesetzten Körpern.

Mit soviel Scharfsinn diese Ansicht auch ausgeführt worden ist, so viel Thatsachen in ihr auch eine Erklärung finden, so stellen sich doch ihrer un-

bedingten Annahme eine Menge Hindernisse entgegen, die theils in durch sie unerklärlichen oder ihr widersprechenden Thatsachen, theils selbst in Vernunftschlüssen begründet sind. Dieser Hypothese nach ist die chemische Verwandtschaft der Electricität subordinirt; Electricität ist die höchste Potenz der Affinität. Bei genauerm Erwägen des Verhältnisses zwischen Affinität und Electricität müsste wohl eher die letztere der erstern subordinirt werden. Die Hauptmomente der Affinität sind: Gegensatz, Streben nach Vereinigung des Ungleichartigen und Verlust des frühern Zustandes; diese drei Hauptbedingnisse chemischer Verwandtschaft finden wir stets bei den electrischen Erscheinungen; ist es erlaubt, die Electricitäten als materiell anzunehmen, so würde Chemismus Verwandtschaft der wägbaren, Electricität Verwandtschaft der unwägbaren Stoffe sein, und Chemismus und Electricität wären demnach coordinirte Begriffe.

Wir werden im Verlaufe der Betrachtung der anorganischen, besonders aber der organischen Chemie mehrere Gründe kennen lernen, welche eine strenge Durchführung des electrischen Dualismus in der Chemie nicht mehr zulassen. Wir bedienen uns aber noch dieser Anschauungsweise, da sie das Verständniss der chemischen Lehren und Sätze erleichtert, und noch keine bessere, durchgreifendere Theorie hat an ihre Stelle gesetzt werden können.

ANORGANISCHE CHEMIE.

Allgemeine Betrachtungen über nichtmetallische Elemente.

Die oben namhaft gemachten 64 Elemente zerfallen, einer von Alters her gebräuchlichen Eintheilung nach, in *Metalle* und *Nichtmetalle* (Ametalle, Metalloïde); da sich jedoch die Natur überhaupt nicht vollkommen in unsre Systeme einzwängen lässt, so ist es bis jetzt, man hat den Begriff Metall enger oder weiter fassen mögen, noch keineswegs gelungen, jene beiden Hauptclassen streng abzugrenzen; immer wird es für einzelne Elemente unentschieden bleiben, ob dieselben den metallischen oder den nichtmetallischen Stoffen beizuzählen seien; dies gilt z. B. vom Selen und Arsen; beide Elemente gleichen in vieler Beziehung den Metallen und bilden die wahren Uebergangsstufen zu denselben; das Selen verknüpft den nichtmetallischen Schwefel mit dem metallischen Tellur, das Arsen den nichtmetallischen Phosphor mit dem rein metallischen Antimon; andre nichtmetallische Elemente haben ihre Berührungspunkte mit andern Metallen.

Für die nichtmetallischen Elemente findet sich aber fast noch weniger leicht ein gemeinsamer Charakter, als für die Metalle; daher ist es am meisten logisch und naturgemäss und demnach auch der Wissenschaft am entsprechendsten, die nichtmetallischen Elemente so wie die Metalle selbst in gewisse kleinere Gruppen zusammenzustellen, die häufig nur aus 3 Elementen bestehen und daher von Einigen Triaden genannt worden sind, z. B. Chlor, Brom, Iod; Kalium, Natrium, Lithium; Barium, Strontium, Calcium; Wolfram, Vanadin, Molybdän; Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt; Kupfer, Quecksilber, Silber u. s. w. Doch auch solche Gruppen oder

Familien bieten unter einander Verknüpfungspunkte genug dar, um immer noch eine vollkommene Eintheilung der Elemente vermissen zu lassen. So verknüpft das Tellur in vieler Hinsicht die Schwefelgruppe mit der Phosphorgruppe; dem Arsen und besonders dem Antimon steht das Tellur sehr nahe. Die beste Zusammenstellung der Elementengruppen wird sich immer zu dem wahren natürlichen Systeme der Elemente verhalten, wie der Himmelsglobus zum Universum.

Zu den nichtmetallischen Elementen rechnen wir: Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Chlor, Brom, Iod, Fluor, Schwefel, Selen, Phosphor, Arsen, Bor und Kiesel. Man könnte diese Elemente in *Ametalle* und *Metalloïde* eintheilen und zu den erstern Sauerstoff, Chlor, Brom, Iod, Fluor, Schwefel und Selen zählen, zu den letztern aber, die allerdings einigermassen den Metallen ähneln: Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Phosphor, Arsen, Bor und Kiesel.

In dem Folgenden sind aber alle nichtmetallischen Elemente in einer solchen Reihe oder solchen Zusammenstellung behandelt, theils wie es ihre Wichtigkeit verlangt, theils wie eine genaue Kenntniss dieser Stoffe und ihrer Verbindungen am leichtesten erlangt werden kann. Der Sauerstoff, der mit allen andern Elementen, ausser Fluor, die wichtigsten Verbindungen eingeht, muss stets der Betrachtung andrer Elemente vorangehen, zumal da sich an denselben noch einige wichtige theoretische Betrachtungen anknüpfen.

Dem Sauerstoff folgen die 3 Elemente, welche meist den belebten Körpern zur Grundlage dienen und darum Organogene genannt werden, nämlich Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff; dieselben bieten zwar in chemischer Hinsicht wenig Aehnlichkeiten dar; ihre Kenntniss ist aber dem Anfänger vor Allem wichtig; dazu lassen sie sich nicht gut besondern Gruppen einflechten.

Chlor, *Brom* und *Iod* sind sehr negativ polare Elemente, mit Sauerstoff lassen sie sich nur in statu nascenti, verbinden; sie gehen zum Theil mehrere Verbindungen mit Sauerstoff ein, und bilden damit leicht zersetzbare Säuren; zum Wasserstoff haben sie dagegen grosse Verwandtschaft, so dass sie sich mit diesem meist unmittelbar verbinden, und eben deshalb organische Substanzen leicht zerstören; sie vereinigen sich damit zu gleichen Aequivalenten und bilden starke, gasförmige Säuren. Die meisten Metalle vereinigen sich mit diesen Elementen unter Feuer-

erscheinungen und liefern den Oxydationsstufen analoge Verbindungen; die den basischen Oxyden entsprechenden Verbindungen der Metalle mit diesen Elementen gleichen in vieler Hinsicht den gesättigten Salzen, daher solche Körper auch Haloidsalze und die fraglichen Elemente Halogene oder Halyle genannt worden sind; die den Sauerstoffsäuren analogen Verbindungen sind mehr den Säuren, als den Oxyden ähnlich und zeichnen sich durch ihre Flüchtigkeit aus. Das Fluor hat in seinen Verbindungen die grösste Aehnlichkeit mit diesen drei Elementen, doch ist es im freien Zustande und in Verbindung mit Sauerstoff noch nicht bekannt.

Schwefel und *Selen*, an welche sich, streng wissenschaftlich genommen, das *Tellur* unter den Metallen anschliesst, sind feste, schmelzbare, flüchtige Elemente, die in atmosphärischer Luft leicht entzündet werden können, und demnach sich unmittelbar mit Sauerstoff vereinigen; sie bilden damit Säuren in mehrern Verhältnissen, am leichtesten 1 Aequivalent des fraglichen Elements mit 2 und 3 Aequ. Sauerstoff; die Verbindungen in letzterm Verhältnisse gehören zu den stärksten Säuren; diese sind einander höchst ähnlich und geben mit Basen isomorphe Salze. Mit Wasserstoff vereinigen sie sich am leichtesten zu gleichen Aequivalenten, jedoch nur in statu nascenti; diese Verbindungen sind schwache, gasförmige Säuren, denen schon durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft der Wasserstoff leicht entzogen wird. Mit den meisten Metallen lassen sie sich unter Feuererscheinung verbinden, gewöhnlich vereinigen sie sich damit in mehrern Verhältnissen, die oft noch vielfacher sind, als die Oxydationsstufen.

Phosphor und *Arsen*, denen sich unter den Metallen das *Antimon* anschliesst, sind feste, flüchtige Elemente, die so grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff äussern, dass sie schon bei gewöhnlicher Temperatur aus der Atmosphäre Sauerstoff anziehen; vorzüglich leicht lassen sich die Verbindungen von 1 Aequ. dieser Elemente mit 3 und mit 5 Aequ. Sauerstoff herstellen; die höchsten Oxydationsstufen, in letzterm Verhältnisse, sind ziemlich starke Säuren, die meist mehr als 1 Aequ. Basis sättigen können und isomorphe Salze bilden. Mit Wasserstoff verbinden sie sich nur in statu nascenti in dem Verhältnisse von 1 Aequ. zu 3 Aequ. Wasserstoff; diese gasförmigen Verbindungen haben weder saure, noch basische Eigenschaften. Diese Elemente haben wenig Geneigtheit, sich mit Metallen zu verbinden; doch vereinigen sich einige damit unter Feuererscheinung.

Bor und *Kiesel* sind feste, amorphe, unschmelzbare Elemente von

geringem Verwandtschaftsgrade; nur schwierig werden sie entzündet und vereinigen sich mit Sauerstoff unter Funkensprühen zu (bei gewöhnlicher Temperatur) sehr schwachen, festen, feuerbeständigen Säuren, die in dem Verhältnisse von 1 Aequ. des fraglichen Elements und 3 Aequ. Sauerstoff zusammengesetzt angenommen werden; man kennt nur dieses einzige Verbindungsverhältniss. Mit Wasserstoff vereinigen sich diese Elemente nicht; nur schwierig können sie mit einigen Metallen verbunden werden, dagegen vereinigen sie sich mit Chlor und Brom und geben besonders mit Fluor charakteristische, gasförmige Verbindungen, welche sehr geneigt sind, sich mit Fluorwasserstoff und basischen Fluoriden zu vereinigen.

Betrachten wir den Aggregatzustand der hier zu den Nichtmetallen gezählten Elemente, so sind 5 davon gasförmig, nämlich Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Chlor und Fluor, erstere drei permanent; Brom ist das einzige tropfbar flüssige; von den acht festen Nichtmetallen sind fünf flüchtig, nämlich Iod, Schwefel, Selen, Phosphor und Arsen, und drei in den gewöhnlichen Glühungsmitteln unschmelzbar und feuerbeständig, nämlich Kohlenstoff, Kiesel und Bor.

Sauerstoff. *Oxygenium. O.*

Vorkommen. Frei in der atmosphärischen Luft, gebunden in den meisten Naturkörpern.

Darstellung. Man erhitzt Quecksilberoxyd und fängt das entwickelte Gas im pneumatischen Apparate auf; das Oxyd zerlegt sich in Quecksilber und Sauerstoff. — Man glüht Braunstein = Manganhyperoxyd; dasselbe verliert dabei $\frac{1}{3}$ seines Sauerstoffs und verwandelt sich in Manganoxydoxydul. — Digerirt man Braunsteinpulver mit mässig concentrirter Schwefelsäure, so entweicht die Hälfte Sauerstoff des Hyperoxyds, und es bildet sich schwefels. Manganoxydul. — Durch Glühen von chlorsaurem Kali ($=KO . ClO_5$) erhält man das meiste Sauerstoffgas, zurückbleibt Chlorkalium ($=K Cl$), die Zersetzung des chlorsauren Kalis befördert man sehr durch beigemengtes Manganhyperoxyd oder Kupferoxyd; sehr rein gewinnt man es auch durch Erhitzen von 3 Th. doppelt chromsaurem Kali mit 4 Th. concentrirter Schwefelsäure ($KO . Cr_2 O_6 + 4 SO_3 = KO . SO_3 + Cr_2 O_3 . 3 SO_3 + 3 O$.) — Mit Stickstoffgas gemengtes Sauerstoffgas erzeugt sich beim Glühen des Salpeters ($=KO . NO_5$); Kali $=KO$ bleibt zurück. Durch Glühen von Bariumsuperoxyd für sich oder mit Wasserdampf wird gleichfalls unter Bildung von Bariumoxyd oder Barythydrat Sauerstoff frei.

Eigenschaften. Permanentes Gas, specifisches Gewicht = 1,1056 (absol. Gewicht eines Liters Sauerstoff bei 0° und 760mm Luftdruck ist = 1,433 grm.); specifische Wärme (im Verhältniss zum Wasser) = 0,242; farblos, ohne Geruch und Geschmack, ist athembar, wird von Wasser zu 0,037 Volum. absorbirt, ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben, geht mit allen Elementen Verbindungen ein, ausser mit Fluor; mit vielen Elementen vereinigt es sich unter Licht- und Wärmeentwickelung.

Unsre gewöhnlichen Brennmaterialien verbrennen darin mit weit lebhafterer Flamme, als in atmosphärischer Luft; glimmender Schwamm brennt in Sauerstoff mit lebhaftem Lichte; ein glimmender Holzspan entzündet sich darin. Den Prozess der Sauerstoffverbindung mit einem Stoff nennt man allgemein Oxydation, das Product Oxyd; die Abscheidung des Sauerstoffs aus einer Verbindung: Reduction, Desoxydation.

Wenn ein Metall mit Sauerstoff mehrere Verbindungen eingeht, die sich mit Säuren verbinden können, so nennt man die niedere Oxydationsstufe *Oxydul*, die höhere *Oxyd*, die zwischenliegende *Oxydoxydul* z. B. FeO, Fe_2O_3 und Fe_3O_4. Indifferente Sauerstoffverbindungen, welche zu wenig Sauerstoff enthalten, um sich mit Säuren verbinden zu können, heissen *Suboxyde*. Müssen Oxyde vorher Sauerstoff abgeben, um sich mit einer Säure verbinden zu können, so werden sie *Superoxyde* genannt. Bisweilen zählt man die Sauerstoffatome und bezeichnet die Verbindungen danach mit *Semioxyd*, *Monoxyd*, *Sesqui-*, *Bioxyd* u. s. w.

Bei Unterscheidung *der Säuren* geht man von der kräftigsten, häufigst auftretenden aus und nennt sie einfach nach ihrem Radical z. B. *Chlorsäure*, *Schwefelsäure*, oder nach ihrem Ursprung: *Salpetersäure;* der sauerstoffreicheren Säure setzt man ein Ueber oder Hyper vor z. B. *Ueberiodsäure;* die sauerstoffärmere bezeichnet man durch Anhängung des *ig* z. B. *schweflige Säure*. Giebt es noch sauerstoffärmere Säuren oder zwischen innestehende, so setzt man ein *Unter* oder *Hypo* vor die nächst höhere z. B. *Unterschweflige* Säure, *Untersalpetersäure*. Weitere Einzelheiten und die Anwendung dieser Bezeichnungen auf die Verbindungen des Chlors, Schwefels u. s. w. sind leicht zu verstehen.

Verbrennung.

Als man sich gezwungen sah, die aristotelischen Elemente (Erde, Wasser, Luft und Feuer) welche an sich keine Erklärung der Verbrennungserscheinungen gestatteten, völlig bei Seite zu setzen, versuchte Georg Ernst Stahl (geb. 1660, gest. 1734) zuerst, eine Theorie der Verbrennung zu geben;

er hielt die Erden (im weitern Sinne des Worts) für Elemente, während nach ihm die Metalle zusammengesetzte Körper sein sollten, bestehend aus einer Erde und einer Art Feuergeist, den er *Phlogiston* nannte. Bei der Verbrennung entweiche dieser Feuergeist und es bleibe die Erde zurück. Alle brennbaren Körper enthielten mehr oder weniger Phlogiston; bei der Verbrennung entledigten sie sich desselben; Stahl nannte diesen Process *dephlogistisiren.* Wurde ein verbranntes Metall durch Erhitzen mit Kohle wieder verbrennlich, so glaubte er, das Phlogiston sei wieder mit ihm verbunden, es sei *phlogistisirt* worden. Stahl nahm also da eine Zersetzung an, wo wir eine Verbindung finden, übersah aber, dass die Körper beim Verbrennen an Gewicht zunehmen, anstatt dass sie beim Verluste eines Bestandtheils etwas an Gewicht verlieren sollten.

Schon vor der im Jahre 1774 von Priestley gemachten Entdeckung des Sauerstoffgases hatte Lavoisier im J. 1772 den Satz festgestellt, dass die Körper bei der Verbrennung eine Gewichtszunahme erlitten, welche in einer gewissen Fixation der Luft ihren Grund habe, durch fortgesetzte höchst genaue Versuche fand Lavoisier, dass eine und dieselbe Quantität Luft nur zur Verbrennung einer bestimmten Menge eines brennbaren Körpers fähig sei; er bewies ferner, immer die Waage in der Hand, deren Gebrauch er zuerst in die Chemie einführte, dass ein Körper bei seiner Verbrennung gerade soviel an Gewicht zunehme, als die angewandte Luft an Gewicht verliere. Die Entdeckung des Sauerstoffs besser als Priestley benutzend, definirte er die Verbrennung ungefähr als den Process, wobei sich ein Element mit Sauerstoff unter Licht- und Wärmeentwicklung verbinde.

Nur Elemente sind verbrennlich, nicht zusammengesetzte Körper. Wenn zusammengesetzte Körper verbrennen, so verbinden sie sich nicht als solche mit Sauerstoff, sondern ihre Elemente sind es, die bei der Verbrennung sich mit dem Sauerstoff der Atmosphäre vereinigen. So verbrennt Schwefelkohlenstoff zu Kohlensäure und schwefliger Säure, nicht zu einem Oxyde jener Verbindung.

Das *Feuer*, welches vor Lavoisier meist als wesentlich zur Verbrennung angesehen wurde, zerfällt nach ihm in zwei nur zufällige Erscheinungen bei der Verbindung der Elemente mit Sauerstoff. Die Wärme entwickelt sich bei den meisten Verbindungen des Sauerstoffs mit Elementen nur darum, weil das Sauerstoffgas dabei bedeutend verdichtet wird, d. h. weil die im gasigen Oxygen enthaltene latente Wärme mit einem Male frei wird; das Licht entsteht, indem das Verbrennungsproduct oder auch der noch unverbrannte Körper durch jene Wärme in lebhaftes Glühen geräth.

Diese Erscheinungen sind demnach häufige Begleiter der Verbrennung, die dabei als nicht unbedingt nothwendig, nicht wesentlich erscheinen. Lavoisier hätte hinzufügen können, dass Licht zuweilen auch ohne Wärme wahrgenommen wird, dass sich Feuer auch bei Zersetzungen zeigt, dass es endlich auch andere Körper, als reine Elemente, giebt, welche sich unter Licht- und Wärmeentwicklung vereinigen.

So geschieht z. B. die Verbindung von Talkerde mit wasserfreier Schwefelsäure unter lebhafter Feuererscheinung.

Die Sauerstoffverbindung selbst kann aber im Gegentheil auch ohne bestimmtes Hervortreten jener Phänomene statthaben; denn geht die Oxydation nur langsam vor sich, so tritt die dabei entwickelte Wärme sehr bald an andere Körper über, so dass sie selbst unbemerkbar und eine Lichterscheinung unmöglich wird.

Lavoisier's Ansicht über das Zufällige jener die Verbrennung begleitenden Phänomene muss als völlig richtig erkannt werden; weniger ist dies aber der Fall rücksichtlich seiner Erklärung von der Entstehung jener Erscheinungen, namentlich der Wärme; denn es findet bei der Vereinigung mancher Elemente mit Sauerstoff nicht nur keine Verdichtung statt, sondern sogar eine Expansion, so dass eher Kälteentwicklung erwartet werden sollte.

Kohlenstoff verdünnt sich gleichsam im Sauerstoffgas bei der Verbrennung, wie Salpeter im Wasser, erzeugt aber dabei Wärme, während dieser bei seiner Auflösung Abkühlung bedingt.

Da man also in der Verdichtung nicht eine genügende Erklärung für die bei der Verbrennung sich erzeugende Wärme finden konnte, so vermuthete man ihre Ursache darin, dass die specifische Wärme des Verbrennungsproducts weit geringer sein möge, als die der bei der Verbrennung thätigen Elemente; allein nachdem Delaroche und Bérard, Dulong und Petit die specifische Wärme der Elemente und ihrer wichtigsten Verbindungen mit möglichster Genauigkeit untersucht hatten, ergab sich auch diese Erklärung als unzulässig, wie schon aus dem einzigen Beispiele der Verbrennung des Wasserstoffgases hervorgeht, bei welcher sich fast die intensivste Hitze entwickelt, die wir kennen.

Die specifische Wärme einer bestimmten Quantität Wasser ist beinahe noch einmal so gross, als die Summe der specifischen Wärme der ihm zugehörigen Sauerstoffmenge und der des in ihm enthaltenen Wasserstoffs. Da die spec. Wärme des Wassers = 1 angenommen wird, so denken wir uns die von 100 Theilen = 100; in 100 Theilen Wasser sind aber 11,1 Wasserstoff und 88,9 Sauerstoff enthalten; die spec. Wärme des Wasserstoffs ist = 3,29, die des Sauerstoffs = 0,242; wenn nun 11,1 Theile Wasserstoff 36,5 und 88,9 Theile Sauerstoff 21,5 Wärme enthalten, so müsste die von 100 Theilen Wasser = 58 sein.

Hierzu kommt, dass die bei der Verbrennung des Wasserstoffs gebildeten Wasserdämpfe ein unendlich grösseres Volumen gerade durch die entwickelte Wärme einnehmen, als Sauerstoff und Wasserstoff vor ihrer Vereinigung hatten. Die Quelle der Wärme bei der Verbrennung ist demnach weder in einer Verdichtung der Elemente, noch in einer Verminderung der specifischen Wärme zu suchen.

Lavoisier's Theorie der Verbrennung würde trotz dieses Mangels ihrer Hauptsache nach richtig geblieben sein, wenn sich nicht in späterer Zeit einige Thatsachen herausgestellt hätten, wodurch sie, wenn auch nicht in ihren Grundpfeilern erschüttert, doch weiter ausgebaut werden musste. Schon Kunkel kannte jenes bekannte Experiment, Kupfer in Schwefeldampf zu verbrennen, ohne dass der geringste Zutritt von Sauerstoff stattfindet. Die meisten Metalle können sich mit Schwefel unter Wärme- und Lichtentwicklung vereinigen. Nach der Entdeckung des Chlors, Broms, Iods fand man, dass auch diese Körper besonders im gasförmigen Zustande sich unter denselben Erscheinungen mit vielen Elementen, gleich dem Sauerstoff, vereinigen können.

Verbrennt man Kalium in Chlor-, Brom- oder Iodgas, so entsteht Kalium-Chlorid, -Bromid, -Iodid, sowie in Sauerstoff Kaliumoxyd entsteht.

Man war genöthigt, auch Selen, Tellur, Phosphor und Arsen zu den Verbrennungsunterhaltern zu zählen, da auch die Dämpfe dieser Elemente bei ihrer Vereinigung mit manchen Metallen vollkommene Verbrennungserscheinungen darbieten.

Antimon entzündet sich schon bei der gewöhnlichen Temperatur in Chlorgas, was nicht einmal Kalium in Sauerstoff thut. Dass unsre gewöhnlichen Verbrennungsmaterialien in jenen Gasen sich meist nicht entzünden lassen, rührt von der geringen Verwandtschaft jener Elemente zum Kohlenstoff her, an welchem Holz u. s. w. fast sämmtlich reich sind, und kann daher der Ansicht, dass auch in andern Gasen, als Sauerstoff, wahre Verbrennungen vor sich gehen, durchaus nicht entgegen sein.

Der Begriff der Verbrennung musste daher nach diesen Thatsachen etwas weiter gefasst werden, als ihn Lavoisier genommen hatte. Von jeder Theorie abstehend, würde man daher die Verbrennung für die chemische Verbindung eines Elementes mit einem von jenen Körpern im gasförmigen Zustande unter Licht- und Wärmeentwicklung zu erklären haben.

Man sagt: ein Körper verbrennt mit Flamme, wenn er sich während der Verbrennung im gasförmigen Zustand befindet; das Licht ist um so intensiver, je mehr feste Theilchen einer hohen Temperatur ausgesetzt sind: die Kohle im Leuchtgas, die Phosphorsäure beim brennenden Phosphor. Wenn der verbrennende Stoff nicht als Gas existirt, so nennt man die Lichterscheinung nur Glühen oder Glimmen, z. B. bei reinem Kohlenstoff.

Nachdem man schon frühzeitig (Wilke 1766) einen Zusammenhang zwischen dem Lichte des electrischen Funkens und dem Feuer der Verbrennung geahnt, nachdem Davy gezeigt hatte, dass bei jeder chemischen Verbindung Electricität frei werde, und die Intensität derselben der Stärke der chemischen Verwandtschaft entspreche: suchte Berzelius in der Verbrennung eine Ausgleichung der nach der electrochemischen Theorie in jedem Elemente enthaltenen ungleichnamigen Electricitäten. Begnügen wir uns nicht mit den die Verbrennung betreffenden Thatsachen, so nehmen wir mit Berzelius die electrochemische Theorie als die für jetzt beste Hypothese über Verbrennung an. Ihr gemäss würde eine Definition von Verbrennung etwa folgendermassen lauten: **Verbrennung** ist die unmittelbare Vereinigung eines mehr oder weniger positiven Elements mit einem negativen Elemente, wobei durch plötzliche Neutralisation der Electricitäten die Erscheinung des Feuers eintritt. Hiernach wäre *Verbrennungsunterhalter* (*Zünder*) ein stark electronegatives, meist gas- oder dampfförmiges Element, ein *verbrennlicher* Körper dagegen ein mehr positives Element oder ein an solchen Elementen reicher Körper; ein *verbrannter* Körper könnte aber beinahe jeder einfach zusammengesetzte, d. h. aus 2 Elementen bestehende Körper sein, da die meisten derselben als electronegatives Element einen Verbrennungsunterhalter haben.

Das zum Verbrennungsunterhalter sich electropositiv verhaltende Element eines verbrannten Körpers nennt man *Radical* und bezeichnet es in allgemeinen Formeln mit R (wie in den Turmalinformeln unter Isomorphie pg. 18) oder M (Metall). Das Radical kann nichtsdestoweniger in der electrochemischen Reihe dem negativen Ende derselben sehr nahe stehen; es leuchtet daher in diesem Falle von selbst ein, dass jener Hypothese nach die Polaritäten zweier mehr negativelectrischer Elemente bei ihrer Vereinigung sich nicht vollkommen ausgeglichen haben können, und dass demnach die negative Polarität noch vorwalten und der Verbindung Verwandtschaft zu andern, nach der Verbrennung mehr positiv polaren Körpern mittheilen muss.

Jenen electronegativen verbrannten Körper, welcher die Eigenschaft hat, sich mit electropositiven verbrannten Körpern zu vereinigen, nennt man unsern jetzigen Begriffen nach *Säure*. Den electropositiven Theil eines doppelt zusammengesetzten Körpers nennt man *Base*, das Radical der Base ist meist ein mehr positives Element; dasselbe Radical kann aber zuweilen, mit mehr Atomen eines Zünders verbunden, auch eine Säure bilden.

Einen aus Säure und Base zusammengesetzten Körper nennt man ein

Salz. In der Säure und der Base eines Salzes findet sich in der Regel ein gleichnamiges Element, am häufigsten Sauerstoff; doch kann dessen Stelle auch durch Schwefel, Chlor und andere Zünder vertreten werden; man hat daher nicht blos Sauerstoffsalze sondern auch Schwefelsalze u. s. w., und unterscheidet jetzt Sauerstoffsäuren, Sulpho- oder Schwefelsäuren, sowie Sauerstoffbasen, Schwefelbasen u. dgl.

Da Säuren und Basen sich in mehr als einem Verhältnisse vereinigen können, so unterscheidet man neutrale, saure und basische Salze. Ein *neutrales Salz* ist ein solches, in welchem sich der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure, wie 1 zu der Zahl der Sauerstoffatome in der Säure verhält. Eine Ausnahme machen die *mehrbasischen* Säuren; aus besondern Gründen muss man annehmen, dass ihre Neutralsalze 2, 3 und 5 Atome Sauerstoff in der Basis verlangen, wonach sie zwei-, drei- oder fünfbasische Säuren genannt werden, z. B. die *b* und *c* Phosphorsäure, die Ueberiodsäure. Ausführlicher werden diese Säuren in der organischen Chemie abgehandelt. *Basische* Salze sind daher solche, in welchen sich eine grössere Menge Basis, *saure*, in denen sich eine grössere Menge Säure, als in dem neutralen Salz, befindet. In den meisten sauren Salzen wird die zur Bildung eines neutralen Salzes fehlende Quantität Basis durch ein Aequivalent Wasser vertreten. Die Salze verbinden sich wieder unter einander zu Doppelsalzen; meistens enthalten dieselben einerlei Säure, aber verschiedene Basis, seltner zweierlei Säure und dieselbe Basis, noch seltner verschiedene Säuren und verschiedene Basen.

Der saure Geschmack und die Eigenschaft Lakmus zu röthen, kann also nicht mehr, wie früher, zur Charakterisirung einer Säure oder eines sauren Salzes dienen. Kieselsäure, Titansäure, Tantalsäure und viele andere sind ohne Geschmack und ohne Reaction auf Pflanzenfarben, Borsäure bräunt das Curcumäpigment (Eigenschaft der stärksten Basen); schwefelsaures Eisenoxyd schmeckt sauer und röthet Lakmus, ist aber ein neutrales Salz, da sich der Sauerstoff im Eisenoxyd zu dem in der Schwefelsäure, wie in allen neutralen schwefelsauren Salzen, $= 1 : 3$ verhält. 100 Th. schwefelsaures Eisenoxyd ($Fe_2O_3 + 3SO_3$) enthalten in der Base 12,000 Th. Sauerstoff und in der Säure $=$ 36,000 Th.; 12,000 : 36.000 $=$ 3 At. O : 9 At. O $=$ 1 : 3. Die Soda, kohlensaures Natron, ist ein neutrales Salz, obgleich es laugenhaft schmeckt und Curcumäpigment bräunt; 100 Th. $NaO.\ CO_2$ enthalten in der Base 15.09 Th. Sauerstoff, in der Säure 30.18. Th; da 15.09 : 30,18 — 1 : 2, so ist das kohlensaure Natron für ein neutrales Salz, und jene Eigenschaften desselben für zufällig, d. h. zur Bestimmung der Neutralität des Salzes für unwesentlich zu halten.

In neuerer Zeit haben einige berühmte Chemiker eine ganz andere Ansicht von der Constitution und Neutralität der Salze aufgestellt, welche aber dem jetzigen Stande der Sache nach nicht nur für den Anfänger zu schwer verständlich ist, als dass sie hier mit Leichtigkeit auseinandergesetzt und verstanden werden könnte, sondern auch keiner consequenten Durchführung fähig ist, ohne die einfachsten Thatsachen umzugestalten und in das ganze System der Salze

eine Verwirrung zu bringen; man wird sie unter: organische Säuren näher beschrieben finden.

Ueber Benennung und Schreibweise chemischer Verbindungen ist noch folgendes zu erwähnen: Die Bestandtheile, aus welchen man sich eine Verbindung unmittelbar zusammengesetzt denkt, heissen die nähern Bestandtheile; sind sie selbst zusammengesetzt, so heissen ihre Bestandtheile die ferneren Bestandtheile. Wenn sich 2 Elemente verbinden, so geben sie eine Verbindung erster Ordnung; durch Vereinigung dieser eine Verbindung zweiter Ordnung u. s. w. Verbindungen erster Ordnung sind die Säuren, Basen, Oxyde im Allgemeinen, Chloride u. s. w. Ihre Formel entsteht durch unmittelbare Nebeneinanderstellung der chemischen Zeichen mit Voransetzung des electropositiven Elements, z. B. KO, FeCl, ClO. Verbindungen zweiter Ordnung sind die Hydrate, Salze u. s. w.; man trennt ihre näheren Bestandtheile meist durch ein Punctum, Komma, seltener durch ein Plus, z. B. PbO.HO; NaO,SO_3; $CaO+NO_5$. Für die Benennung der Salze liefert im Deutschen die Basis das Hauptwort, die Säure das Beiwort, im Lateinischen umgekehrt z. B. zinnsaures Natron, Stannas natricus; Chlorplatin-Chlorammonium, Chloroplatinas ammonicus. Vereinigt sich ein Salz mit Wasser oder mit einem andern Salz, so trennt man diese Bestandtheile durch ein Plus, z. B. $NiO.SO_3+KO.SO_3 + 6HO$.

Eine voranstehende Zahl hat Geltung bis zum nächsten Plus oder so weit die Parenthese reicht; eine rechts untenstehende Zahl nur auf das nächst vorangehende Zeichen oder die nächst vorangehende Parenthese, z. B. $6HO = 6H$ und $6O$. $SO_3 = S$ und $3O$; $(CaO)_3.(SiO_3)_2 = 3CaO$ und $2SiO_3$; in $3MgO.CO_2 + MgO.HO$ sind enthalten 4 MgO, ferner $3CO_2$ und 1HO; in $2(3ZnO + SiO_3) + 3HO$ sind enthalten 6ZnO, $2SiO_3$ und 3HO. In chemischen Gleichungen reiht das Plus die reagirenden Stoffe oder die Reactionsproducte an einander, ohne den Sinn chemischer Verknüpfung zu haben, z. B. $3Fe + 4HO = Fe_3O_4 + 4H$ bedeutet, dass aus 3 At. Eisen und 4 At. Wasser 1 At. Eisenoxydoxydul und 4 At. Wasserstoff entstehen.

Das Ozon, von *Schönbein* entdeckt, scheint nach allen hierüber bekannt gewordenen Erfahrungen Sauerstoff zu sein, welcher sich zu dem gewöhnlichen verhält wie der eben aus einer Verbindung austretende, wie der Sauerstoff in statu nascenti; man könnte diesen Sauerstoff die active Modification nennen. Die Umwandlung des gewöhnlichen Sauerstoffs zu Ozon wird hervorgerufen durch Entladungen der Reibungs- wie der Contactelectricität: durch Blitz, electrische Funken, galvanische Wasserzersetzung; ferner durch Schütteln leicht oxydabler Stoffe mit Luft, besonders im Sonnenschein: Phosphor (auch im Dunkeln), schweflige Säure, Schwefel, Wasserstoff, Weingeist, aetherische und fette Oele. Endlich kann die Umwandlung sogar durch edle Metalle: Quecksilber, Silber, Gold, Platin bedingt werden.

Die vorzüglichsten Eigenschaften des Ozons sind sein Geruch, eigenthümlich scharf, die Nasenschleimhäute stark reizend, und die auffallenden Oxydationswirkungen:

Silber und Blei werden in Superoxyde verwandelt, Stickstoff in Salpetersäure; aus Iodkalium wird Iod frei gemacht; unter seinem Einfluss zersetzt Quecksilber mehrere Iodüre, Cyanüre, selbst Chlorwasserstoffsäure; verwandelt sich Schwefelblei in Sulphat; verharzen die aetherischen Oele, wie die fetten Kupfer auflösen; oxydiren sich organische Farbstoffe und entfärben sich wie Indigo und fast alle Blumenfarben; bläut sich Guajaklösung. Die Anwesenheit des Ozons wird hauptsächlich durch mit Iodkalium vermischten Stärkekleister erkannt, welcher sich durch das freiwerdende Iod bläut, ferner durch Guajaklösung. Weil sich einige Metalloxyde gegen letztere ähnlich verhalten, nimmt *Schönbein* z. B. im Bleisuperoxyd 1 At. Ozon oder ozonisirten Sauerstoff, verbunden mit Bleioxyd, an.

Einer genauern Untersuchung des Ozon's haben sich besonders die Schwierigkeiten entgegengestellt, auf welche man bei Darstellung grösserer Mengen stösst; im Verhältniss zu den angewendeten Luftmengen bildet sich nur eine

äusserst geringe Menge Ozon, obgleich 1 At. Phosphor bei seiner Oxydation in Summa 20 At. Sauerstoff ozonisirt. Wie es sich durch Glühen wieder in gewöhnlichen Sauerstoff verwandelt, so scheint durch viele noch unbekannte Ursachen seine Bildung verhindert oder das gebildete wieder zerstört zu werden. Jeden Falls verdient das Ozon alle Aufmerksamkeit und es wird manche noch unerklärte Oxydationserscheinung in der Natur dadurch aufgehellt werden.

Wasserstoff. *Hydrogenium. H.*

Vorkommen. An Sauerstoff gebunden im Wasser, in den meisten organischen Substanzen, selten frei, mit andern Gasen vermengt.

Bereitung. Man leitet Wasserdämpfe über glühendes Eisen, oder übergiesst Zink mit verdünnter Schwefelsäure ($3 Fe + 4 HO = Fe_3 O_4 + 4 H$ oder $Zn + HO + SO_3 = ZnO. SO_3 + H$); oder durch Zersetzung des Wassers vermittelst Galvanismus, oder durch Auflösen von Zink in Kali, oder mit Stickstoff gemengt, durch Ueberleiten von Ammoniak über glühenden Aetzkalk.

Eigenschaften. Permanentes Gas, farblos, ohne Geschmack und Geruch (wenn es nicht mit Kohlenwasserstoffarten vermengt ist), am leichtesten unter allen Gasen, spec. Gew. = 0,0688 (absol. Gewicht eines Liters Wasserstoff bei 0^0 und 760^{mm} Luftdruck = 0,0894 grm.), specifische Wärme 3,29; irrespirabel; mit Sauerstoff gemengt und eingeathmet, macht es die Stimme heller und höher, wird vom Wasser zu 0,020 Volumen absorbirt, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, unterhält die Verbrennung nicht, lässt sich aber an der Luft entzünden und verbrennt mit bläulicher, wenig leuchtender Flamme, entwickelt dabei die höchsten Hitzegrade; mit Sauerstoff gemengt und entzündet, vereinigt es sich unter Explosion zu Wasser; entzünden lässt es sich durch jede Temperatur über 400^0, durch den electrischen Funken, durch Platinschwamm. Mit Sauerstoffverbindungen erhitzt entreisst es diesen meist den Sauerstoff unter Wasserbildung.

Ein Gemeng von 1 Volumen Sauerstoff und 2 Vol. Wasserstoff nennt man Knallluft. Luftballon, Knallgasgebläse, chemische Harmonika. Eudiometer.

Bei der Vereinigung mit Sauerstoff, d. h. bei der Verbrennung des Wasserstoffs in Sauerstoff entwickelt sich so viel Wärme, dass dadurch das 440fache Gewicht Eis von 0^0 schmelzen würde; oder 1 grm. Wasserstoff entwickelt bei Verbrennung in Sauerstoff 34600 Wärmeeinheiten. Unter Wärmeeinheit versteht man aber nach Dulong's Vorgange die Menge Wärme, welche die Temperatur von dem gleichen Gewicht Wasser um 1^0 C. erhöht.

OXYDE.

Wasser, *Aqua, HO.*

Vorkommen. Im freien Zustande nimmt es den grössten Theil der Erdoberfläche ein, gebunden findet es sich in vielen Körpern.

Bereitung. Gewöhnliches Wasser wird durch sorgfältige Destillation gereinigt.

Eigenschaften. Tropfbarflüssig, in sehr dicken Schichten ist es von blauer Farbe, erstarrt bei 0°, bleibt jedoch bei völliger Ruhe oft einige Grade unter 0° flüssig; es hat bei + 3,9° seine grösste Dichtigkeit, durch den Druck einer Atmosphaere wird es um 0,000048 seines Volumens zusammengedrückt; es siedet unter einem Druck von 760mm bei 100°; der Dampf nimmt den 1700fachen Raum des Wassers ein, woraus er sich bildete; das spec. Gewicht des Wasserdampfs verglichen mit dem der atmosphaerischen Luft, ist=0,6235, spec. Wärme desselben 0,847, das spec. Gewicht des Eises verhält sich zu dem des Wassers = 9 : 10. Die Krystallform des Eises ist eine doppeltsechsseitige Pyramide oder ein regelmässiges sechsseitiges Prisma.

Ein Cubikcentimeter Wasser ist bei 3,9° C. = 1 Gramm franz. Decimalgewicht.

Das Wasser kann von allen Gasarten etwas in sich aufnehmen, jedoch findet nicht zu allen chemische Anziehung statt; mit zusammengesetzten Körpern, vorzüglich mit oxydirten, verbindet es sich sehr häufig in bestimmten Proportionen zu Hydraten; es kann die Stelle von Säuren und von Basen vertreten (amphoter), ja sogar die von Salzen (Halhydratwasser; ist das allgemeinste Lösungsmittel; bildet das Wasser mit einem Körper ein Hydrat, so wird Wärme entwickelt, löst es jedoch den Körper auf, so wird immer Wärme gebunden, d. h. es entsteht Kälte; bei vielen Körpern, z. B. Chlorcalcium, kann man beides beobachten. Das Wasser besteht dem Gewichte nach aus 88,88.. Th. Sauerstoff und 11,11.. Th. Wasserstoff.

Anmerk. Alle Chemiker sind darin mit einander einverstanden, dass das Wasser auf eben angeführte Weise dem Gewichte nach zusammengesetzt ist; allein rücksichtlich der hypothetischen Zusammensetzung des Wassers nach Atomen findet eine Verschiedenheit der Meinung statt. Die Anhänger der Volumentheorie (s. S. 12) nehmen das Wasser als zusammengesetzt an aus 2 Atomen Wasserstoff und einem Atom Sauerstoff, weil sich gerade 2 Volumina Wasserstoff mit einem Volumen Sauerstoff zu Wasser vereinigen. Allein da sich der unbedingten Annahme der Volumentheorie mehrere noch nicht genügend gelöste Zweifel entgegenstellen (s. a. a. O.), so sind im Verlaufe dieses Werks nur die Atome angenommen worden, die sich aus den Gewichtsverhältnissen ergeben, zumal da diese doch immer die Hauptbasis der Atomenberechnung bleiben werden. Die Atome sind also in diesem Werke den Gewichtsverhältnissen, in welchen sich die Elemente verbinden und ersetzen können, aequivalent angenommen worden, d. h. die Atome sind hier gleich den Aequivalenten. Während nach der Volumen-, theorie 2 Atome der Elemente *Wasserstoff, Stickstoff, Chlor, Brom Iod* und *Fluor* einem Atome Sauerstoff aequivalent sind, halten wir uns an die einfachere Bestimmung, dass die aequivalenten Gewichtsmengen jener Elemente uns zugleich die Atome andeuten. *Es sind also die Atome für die angeführten Elemente zu verdoppeln, wenn man die in diesem Buche angeführten Formeln nach denen der Volumentheorie umändern will.*

Wasserstoffhyperoxyd. HO_2.

Um es darzustellen, bringt man Bariumhyperoxydhydrat mit einer etwas verdünnten Säure: Salzsäure, Schwefelsäure, Kieselflusssäure oder Phosphorsäure zusammen, so dass die Flüssigkeit nie alkalische Reaction zeigt und stets abgekühlt wird.

$BaO_2 + HO + SO_3 = BaO.\ SO_3 + HO_2$.

Syrupartige Flüssigkeit, spec. Gew. = 1,452, farb- und geruchlos, von bitterlichem, ekelerregendem Geschmacke, bewirkt auf der Haut weisse Flecken und stechenden Schmerz; fängt bei + 20° an, sich (in HO und O) zu zersetzen, in Wasser gelöst, erst bei + 50°; bleicht Pflanzenfarben. Basen, Hyperoxyde und unedle Metalle zersetzen es unter Explosion; die Oxyde der edeln Metalle zersetzen es ebenfalls und verlieren ihren eigenen Sauerstoff. Kalk, Strontian, Kupfer, Zink, Wismuth werden dadurch in Hyperoxyde verwandelt; Säuren verhindern die leichte Zersetzbarkeit dieses Körpers; durch einige organische Substanzen wird es zersetzt, ohne dass diese dadurch eine Veränderung zu erleiden scheinen.

Kohlenstoff. *Carbogenium. C.*

Vorkommen. Der Kohlenstoff kommt in 3 allotropischen Zuständen vor; am reinsten als Diamant, $C\alpha$; auch als Graphit und Anthracit, $C\beta$, und endlich gebunden in der Kohlensäure und in allen organischen Körpern, $C\gamma$.

Darstellung. Durch Glühen von Lampenrus; durch heftiges Glühen von 2 Th. Eisenfeile, 1 Th. Braunstein und 1 Th. Kienrus; die erkaltete Masse hinterlässt nach hinlänglichem Auskochen mit Salzsäure den Kohlenstoff ziemlich rein; durch Glühen von Leuchtgas, von Zucker u. s. w.

Kohle erhält man durch anhaltendes Glühen organischer Substanzen in verschlossenen Gefässen (trockne Destillation), vegetabilische meist aus Holz, animalische aus Fleisch, Blut, Klauen, Knochen; letztere enthält Stickstoff gebunden; von diesem wird sie durch Glühen mit kohlensaurem Kali, und vom phosphorsauren Kalk durch Auslaugen mit Salzsäure getrennt.

Eigenschaften. Als *Diamant* krystallisirt der Kohlenstoff in Oktaëdern, spec. Gew. 3,5, spec. Wärme = 0,1469; am härtesten unter allen Körpern, stärkste lichtbrechende Kraft, eigenthümlich glänzend, vollkommen farblos (im nicht ganz reinen Zustande verschieden gefärbt), *leitet Electricität nicht*, verbrennt im Sauerstoff, wenn er vorher zum Glühen erhitzt war; verwandelt sich im sauerstofffreien Raum bei stärkster Hitze in schwarze

Kohle. Als *Graphit* krystallisirt er in sechsseitigen Säulen, ist weich, abfärbend, blättrig, dunkelbleigrau, undurchsichtig, *leitet Electricität*, spec. Gewicht = 2,14 — 2,27, spec. Wärme = 0,201. Anthracit-, Pflanzen- und Thierkohle, sowie künstlich bereiteter Kohlenstoff sind ohne Spur von Krystallisation (ausser etwa der vor dem Gebläse der Hohöfen bei Erzeugung des grauen Roheisens gebildete künstliche Graphit), compact oder pulverförmig, dicht oder porös, in den gewöhnlichern Glühmitteln unschmelzbar und feuerbeständig, kann nur durch Zusammenwirken des Knallgasgebläses, des galvanischen Stroms und des Brennglases oder durch eine aus wenigstens 500 Bunsen'schen Elementen bestehende galvanische Batterie zum Schmelzen und zum Verflüchtigen gebracht werden, Electricität schlecht leitend, undurchsichtig, meist schwarz, zuweilen metallglänzend (Gaskohle, Thierkohle, künstlicher Graphit), geruch- und geschmacklos, unlöslich in allen Lösungsmitteln, (in schmelzendem Gusseisen löst er sich etwas auf, scheidet sich beim Erkalten wieder aus), ohne Reaction auf Pflanzenfarben; bei vollkommnem Zutritt von Sauerstoff erhitzt, verbrennt er unter starker Licht- und Wärmeentwicklung zu Kohlensäure an der Luft erhitzt verglimmt er zu Kohlenoxyd und Kohlensäure; mit Sauerstoffverbindungen erhitzt verwandelt er sich je nach dem Grad der zu überwindenden Verwandtschaft in die niedere oder höhere Oxydationsstufe. Kohle (insbesondere die des Holzes) hat in hohem Grade die Eigenschaft, Gase zu absorbiren; ebenso nimmt sie Miasmen oder üble Gerüche in sich auf; aus Flüssigkeiten nimmt die Kohle (vorzüglich thierische) Extractiv- und Farbstoffe auf und entfärbt auf diese Weise jene Körper.

1 Gramm Kohle, im Sauerstoff verbrannt, entwickelt 7800 Wärmeeinheiten.

OXYDE.

Kohlenoxyd, CO, bildet sich bei unvollkommner Verbrennung der Kohle, bei der trocknen Destillation vieler organischer Körper. Man bereitet es durch Leiten von Kohlensäure über glühende Kohlen ($CO_2 + C = 2\,CO$) — durch Glühen von Metalloxyden mit überschüssiger Kohle ($ZnO + C = Zn + CO$) — durch Glühen von kohlensauren Alkalien mit Kohle, oder durch Erhitzen von Schwefelsäure mit Oxalsäure ($C_2\,O_3 = CO + CO_2$; letztere wird durch Alkalien entfernt) oder mit Ferrocyankalium ($K_2Fe\,C_6N_3\,12\,HO + 6\,SO_3 = 6\,CO + 2KO\,.\,SO_3 + 3\,NH_4O\,.\,SO_3 + FeO\,.\,SO_3$). Farbloses, permanentes Gas, spec. Gew. = 0,970, geruch- und geschmacklos, irrespirabel, ohne Reaction auf Pflanzenfarben; an der Luft entzündet verbrennt es mit hellblauer, wenig leuchtender Flamme zu Kohlensäure; die Verbindung entsteht auch durch Erhitzen des Koh-

lenoxyds mit Oxyden, welche den Sauerstoff nicht allzufest gebunden enthalten z. B. Bleioxyd. Mit Säuren oder Basen verbindet es sich nicht, wohl aber mit Kalium und am Sonnenlichte mit Chlor; ausserdem hat es aber die Eigenschaft, durch Lösungen von Kupferchlorür in Ammoniak oder in Salzsäure in erheblicher Menge absorbirt zu werden, wenig von Wasser.

1 grm. Kohlenoxyd, in Sauerstoff verbrannt, entwickelt 2431 Wärmeeinheiten.

Kohlensäure, CO_2.

Die atmosphaerische Luft enthält hiervon ungefähr 0,0005; sie findet sich in grossen Mengen in manchen natürlichen Höhlen, in der Nähe von Vulcanen, in Gruben (vorzüglich aus Kohlenflötzen hervorströmend, böse Wetter), in vielen Mineralwässern (Säuerlingen); gebunden an Basen, vorzüglich an Kalk; sie bildet sich beim Verbrennen unsrer gewöhnlichen Brennmaterialien, bei der Gährung und Fäulniss organischer Körper, beim Athmen der Thiere. Zu ihrer Darstellung übergiesst man kohlensauren Kalk mit Salzsäure ($CaO, CO_2 + HCl = CaCl . HO + CO_2$).

Die Kohlensäure ist ein coërcibles Gas; bei 0° und einem Drucke von 36 Atmosphaeren wird es nämlich tropfbarflüssig; diese farblose, flüssige Kohlensäure, welche sich von —20° bis + 30° um die Hälfte des Volumens ausdehnt, erzeugt durch theilweise Verdunstung eine solche Kälte, dass die rückständige Flüssigkeit zu einer voluminösen, schneeartigen Masse erstarrt, welche sich wie Schnee zusammendrücken und ballen lässt, der Erstarrungspunkt liegt bei —65°; die durch Verdunstung erstarrte Säure hat eine Temperatur von ungefähr —95°; die feste Kohlensäure ist minder flüchtig, als die flüssige. Die gasförmige Kohlensäure hat ein spec. Gew. = 1,524 (absolutes Gewicht eines Liters Kohlensäure bei 0° und 760mm Luftdruck = 1,980 grm.), ist farblos, von schwach säuerlich stechendem Geruche, erfrischendem Geschmacke, irrespirabel, macht ein hineingebrachtes Licht verlöschen; Wasser absorbirt immer 1,07 Volumen; das Gewicht des absorbirten Gases hängt von dem bei der Sättigung angewendeten Druck ab; durch längeres Stehen an der Luft, besonders aber durch Kochen wird das Gas daraus wieder ausgetrieben; die wässrige Lösung sowohl als das Gas röthen feuchtes Lakmus vorübergehend. Die Kohlensäure verbindet sich mit den stärkeren Basen zu einfach und doppelt kohlensauren Salzen (Carbonaten), von denen die ersteren, mit Ausnahme der Alkaliverbindungen in Wasser unlöslich, die letzteren wenig löslich sind und schon beim Kochen der Lösung zersetzt werden; die Säure ist so schwach, dass selbst doppeltkohlensaures Kali noch basisch reagirt und von fast allen andern Säuren aus den Salzen unter Aufbrau-

sen ausgetrieben wird. Beim Glühen bleiben nur die Alkalisalze unzersetzt; die alkalischen Erden verlieren die Säure zum Theil, die übrigen vollständig.

Die Lösungen der ätzenden Erden ziehen freie Kohlensäure an und trüben sich damit, ebenso eine Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd.

Kohlenwasserstoff im Minimo des Kohlenstoffs, *Wasserstoffsubcarburet*, CH_2, findet sich in Sümpfen (*Sumpfluft*) und in Kohlenschachten (*schlagende Wetter*, *feurige Schwaden*); bildet sich beim Auflösen kohlenstoffhaltigen Eisens in Schwefelsäure oder Salzsäure, bei der trocknen Destillation und bei der Fäulniss organischer Stoffe; wird erhalten, wenn man es aus Sümpfen durch Umrühren des Schlammes auffängt und durch Schütteln mit Kalkwasser reinigt, oder durch Glühen des ölbildenden Gases; am besten aber durch Erhitzen von geschmolzenem Barythydrat mit wasserfreiem essigsauren Natron ($NaO . C_4H_3O_3 + BaO . HO = BaO . CO_2 + NaO . CO_2 + 2\,CH_2$).

Dieses Gas wird bei -110^0 und 32 Atmosphaeren Druck noch nicht flüssig.

Farbloses Gas, ohne Geschmack, von schwach widerlichem Geruche, irrespirabel; spec. Gew. = 0,550; Wasser absorbirt wenig; es ist ohne Reaction, verbindet sich weder mit Säuren, noch mit Basen, in glühenden Röhren zerfällt es in Kohlenstoff und Wasserstoff; durch dieselben Mittel entzündbar, wie Wasserstoff; verbrennt mit bläulicher, wenig leuchtender Flamme, explodirt mit Sauerstoff gemengt, wird durch Chlor nur unter Vermittlung des Lichtes oder des electrischen Funkens zersetzt

Entweder $CH_2 + 2\,HO + 4\,Cl = CO_2 + 4\,HCl$ oder $CH_2 + HO + 3\,Cl = CO + 3\,HCl$, oder $CH_2 + 4\,Cl = CCl_2 + 2\,HCl$.

Kohlenwasserstoff im Maximo, *ölbildendes Gas*, *Wasserstoffcarburet*, *Elaylgas*, CH, bildet sich bei schnellem Erhitzen organischer Körper (Fette, Harze); wird im Grossen gemengt mit Kohlenoxyd, Wasserstoff und Sumpfgas durch Glühen von Steinkohlen, Holz, Harz, Fett u. s. w., durch Abkühlen und Behandeln mit Kalk und Metallsalzen erhalten (Leuchtgas); im Kleinen durch Erhitzen von 1 Th. Alkohol mit 4 Th. concentr. Schwefelsäure ($C_4H_6O_2 + 2\,SO_3 . HO = 2\,SO_3 . 2\,HO + 4\,CH$), oder wenn man zu Schwefelsäure, die bei $+ 160^0$ siedet, allmählich immer so viel Alkohol zutreten lässt, dass der Siedepunkt nicht über $+ 165^0$ steigt.

Farbloses Gas, spec. Gewicht = 0,9852, spec. Wärme = 1,553, von ekelerregendem Geruche, wirkt eingeathmet sehr giftig; Wasser absorbirt $\frac{1}{6}$ Volumen, ohne Reaction; durch rothglühende Röhren geleitet verliert es Kohlenstoff und verwandelt sich in Sumpfluft; verbrennt mit lebhafter, stark

leuchtender Flamme; mit Sauerstoff gemengt und entzündet explodirt es heftig; mit Chlorgas condensirt es sich zu einem ölartigen Körper (Chloräther, *Elaylchlorür*), mit 2 Volumen schnell gemengt und entzündet bildet es Salzsäure und Rus; verbindet sich weder mit Säuren, noch Basen.

Wasserstoffbicarburet, C_2H, durch Zersetzung des bei der Kaliumbereitung erhaltenen Kohlenstoffkaliums mittelst Wasser gewonnen, ist ein farbloses Gas, verbrennt mit leuchtender Flamme, explodirt mit Chlorgas gemengt.

Anmerk. Die hier nicht beschriebenen Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff und mit Wasserstoff sind unter den Zersetzungsprodukten organischer Körper und den zusammengesetzten Radicalen abgehandelt.

Stickstoff. *Nitrogenium. Azotum. N. Az.*

Vorkommen. Frei in der atmosphaerischen Luft, gebunden höchst selten in Fossilien, häufig in thierischen Substanzen.

Bereitung. Man entzieht der atmosphaerischen Luft den Sauerstoff durch Verbrennen von Phosphor, durch Schütteln der Luft mit Bleiamalgam oder feuchten Schwefelalkalien, oder auch durch ein feuchtes Gemenge von Eisenfeile und Schwefel, sowie durch viele andre an der Luft sich leicht oxydirende Körper. Man erhält ihn auch durch Erhitzen von salpetrigsaurem Ammoniak ($H_3N . NO_3 = 3\ HO + 2\ N$), durch Erhitzen einer Lösung von salpetrigsaurem Kali mit Salmiak (wobei das sich bildende salpetrigsaure Ammoniak ebenfalls zersetzt wird), durch Leiten von Chlor in Aetzammoniak ($4\ H_3N + 3Cl = 3HCl + 3\ H_3N + N$).

Eigenschaften. Permanentes Gas, spec. Gewicht = 0,970 (absol. Gewicht eines Liters Stickstoffgas bei 0^0 und 760mm Luftdruck = 1,26 grm.), spec. Wärme = 0,275, ohne Farbe, Geruch und Geschmack, in reinem Zustande irrespirabel, wird vom Wasser zu 0,025 Vol. absorbirt, ohne Reaction, unterhält die Verbrennung nicht, kann auch nicht entzündet werden; lässt sich mit andern Elementen schwierig, meist nur in dem Augenblicke, wo er aus einer andern Verbindung frei wird (*in statu nascenti*) verbinden; um sich mit Sauerstoff vereinigen zu können, ist ausser dieser Bedingung noch die Gegenwart eines praedisponirenden Körpers (Wasser, Kali, Kalk) erforderlich (s. Salpeterbereitung). Entzündet man ein Gemenge von Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, so bildet sich etwas Salpetersäurehydrat, bei Ueberschuss von Wasserstoff auch Ammoniak.

Das Stickstoffgas wird bei einem Drucke von 50 Atmosphaeren und einer Temperatur von — 110^0 noch nicht flüssig.

Atmosphaerische Luft ist ein Gemenge von 79,2 Vol. Stickstoff und 20,8 Vol. Sauerstoff, oder 77 Gewichtstheilen Stickstoff und 23 Th. Sauer-

stoff; für die spec. Gewichte der Gase ist sie als Einheit angenommen; 1 Liter Luft wiegt bei 0° und 760mm Barometerstand = 1,299 grm.; der Kohlensäuregehalt der Luft ist veränderlich (meist 1/2000 Vol.), ebenso der Wasserdampf, andere Beimengungen sind zufällig. Um den Sauerstoffgehalt der Luft zu bestimmen, hat man verschiedene Mittel und Instrumente (Eudiometer, Luftgütemesser) vorgeschlagen.

Das Instrument, *Eudiometer*, ist eine graduirte Röhre, mit welcher über Quecksilber operirt wird; zur Sauerstoffabsorption hat man angewendet: Stickstoffoxyd, langsam oder schnell verbrennenden Phosphor, Schwefelkaliumlösung, eine mit Stickstoffoxyd gesättigte Lösung von Eisenvitriol, Wasserstoff und den electrischen Funken oder Platinschwamm, feinzertheiltes, befeuchtetes Blei, mit Salzsäure oder Schwefelsäure befeuchtetes Kupfer; am schnellsten und ziemlich genau wird der Sauerstoff durch eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure absorbirt.

OXYDE.

Stickstoffoxydul, NO, kann bereitet werden durch Auflösen von Zink oder Eisen in verdünnter Salpetersäure, oder durch Erhitzen von salpetersaurem Ammoniak bis zu 250° ($H_3N . NO_5 = 3 HO + 2 NO$), oder durch Reduction von Stickstoffoxyd mittelst Schwefelwasserstoff, Eisenfeile u. s. w. Coërcibles Gas, spec. Gew. 1,527, farblos, von süsslich angenehmem Geruch und Geschmack, erzeugt beim Einathmen Heiterkeit und einen rauschähnlichen Zustand (daher Lustgas), endlich Schlagfluss oder Manie, wird vom Wasser (fast zu 1 Vol.) und Alkohol absorbirt, ohne Reaction, nicht entzündlich; verbrennliche Körper verbrennen darin mit lebhafterer Flamme, als in atmosphaerischer Luft; ein glimmender Spahn entzündet sich darin.

Dieses Gas krystallisirt bei — 100° in farblosen Krystallen, erzeugt mit Schwefelkohlenstoff eine Temperatur von — 140°; als tropfbare Flüssigkeit farblos, leicht beweglich.

Stickstoffoxyd, *Salpetergas*, NO_2, bildet sich bei den meisten durch Salpetersäure bewerkstelligten Oxydationsprocessen, wird erhalten, wenn man Metalle in mässig concentr. Salpetersäure auflöst, oder wenn man Eisenchlorür, Salzsäure und Salpeter mit etwas Wasser erwärmt. Farbloses Gas, spec. Gew. = 1,039, irrespirabel, wird wenig vom Wasser absorbirt, reagirt nicht auf Pflanzenfarben, färbt einige thierische Stoffe gelb; in Berührung mit Sauerstoff verwandelt es sich in salpetrige Säure; die meisten entzündeten Körper verlöschen in ihm ausser Phosphor, Kalium und sehr stark glühende Kohle; durch Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff wird es unter Abscheidung von Schwefel oder Phosphor zu Oxydul reducirt; mit Wasserstoff gemengt und in Berührung mit frischgeglühtem Platinschwamm gebracht, bildet es Wasser und Ammoniak (NO_2 +

$5H = H_3N + 2HO$); von Salpetersäure wird es mit blauer und grüner Farbe absorbirt, Lösungen von Eisenoxydulsalzen färbt es dunkelbraun; verbindet sich nicht mit Basen, bildet aber mit Schwefelsäure einen harten, farblosen Körper und geht mit den meisten starken Säuren Verbindungen ein, z. B. mit Phosphorsäure, Arsensäure, Chromsäure, Weinsäure und Essigsäure.

Das Stickstoffoxyd wird bei einer Temperatur von — 110° und 50 Atmosphaeren Druck noch nicht flüssig.

Salpetrige Säure, *untersalpetrige Säure*, NO_3. Wird 1 Th. Stärkmehl mit 8 Th. Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. gekocht und das entwickelte Gas über Chlorcalcium geleitet, oder giesst man zu 92 Th. Untersalpetersäure 45 Th. Wasser, oder mengt man 4 Vol. Stickstoffoxyd mit 1 Vol. Sauerstoff, so erhält man diesen Körper als dunkelrothgelbes, coërcibles Gas, wird bei — 20° zu einer dunkelgrünen oder tief indigblauen Flüssigkeit condensirt; es ist von erstickendem, stechendem Geruche, färbt organische Substanzen bleibend gelb; ist ein kräftiges Oxydationsmittel; wird durch Wasser in Salpetersäure und Stickstoffoxyd zersetzt, ebenso durch Alkalien und unlösliche Metalloxyde, ausser wenn diese nur mit Wasser befeuchtet oder jene in ganz concentrirter Lösung enthalten sind; am besten verbindet sie sich *in statu nascenti* mit Basen.

Die salpetrigs. Salze, *Nitrites*, entstehen durch Erhitzen salpetersaurer Alkalien oder durch Digestion von salpeters. Bleioxyd oder Silberoxyd mit metallischem Blei oder Silber; durch doppelte Wahlverwandtschaft lässt sich von diesen Basen die salpetrige S. auf andre übertragen. Die salpetrigs. Salze entwickeln beim Glühen Sauerstoff und Stickstoff; in Wasser sind sie schwer löslich oder unlöslich, ausser den Alkalisalzen; letztere bräunen das Curcumaepigment; mit verbrennlichen Körpern erhitzt verpuffen sie; mit Schwefelsäure, Salzsäure oder Essigsäure übergossen entwickeln sie gelbrothe Dämpfe; mit Salzsäure entwickeln sie kein Chlor.

Bei Ausschluss der Luft mit Schwefelsäure behandelt entwickeln sie das farblose Stickstoffoxyd (und nicht salpetrige Säure). Mit Eisenoxydulsalzen bringen sie gleich dem Stickstoffoxyd schwarzbraune Färbungen hervor; Quecksilberoxydulsalze werden davon reducirt.

Untersalpetersäure, *salpetrige Salpetersäure*, *salpetrige Säure*, NO_4 (oder $NO_3 + NO_5$ oder $NO_2 + 2NO_5$) erhält man am leichtesten durch Erhitzen des salpeters. Bleioxyds ($PbO . NO_5 = PbO + O + NO_4$) oder durch Destillation der rauchenden Salpetersäure bei gelinder Wärme. Be gewöhnlicher Temperatur tropfbarflüssig, roth, bei — 10° gelblich, bei noch tieferer Temperatur wird sie farblos, und bei 20° bis 40° verwandelt sie sich in farblose, prismatische Krystalle; diese schmelzen bei — 9° und gehen bei + 28° in gelbrothe Dämpfe über; durch allmählichen Zusatz von Wasser erleidet sie Farbenveränderungen von gelb durch grün und blau, bis sie farblos

wird, zersetzt sich dabei in Stickstoffoxyd und Salpetersäure ($3\ NO_4 = 2\ NO_5 + NO_2$); färbt die Haut und andere stickstoffhaltige Substanzen gelb, zerfällt, wenn man sie mit Basen zu verbinden sucht, in Salpetersäure, die sich mit der angewendeten Basis vereinigt, und salpetrige Säure; dass sie aber trotz diesem Unvermögen, sich mit Basen zu verbinden, eine selbstständige Verbindung $= NO_4$ ist, lässt sich erstens daraus schliessen, dass sie sehr geneigt ist, mit organischen Stoffen sogenannte gepaarte Säuren zu bilden, welche sehr beständig sind und zu den stärksten Säuren gehören (insofern sie die meisten Säuren aus ihren Salzen austreiben), ferner daraus, dass diese Verbindung von 1 Aeq. N und 4 Aeq. O in organischen, sauren und basischen Körpern an die Stelle eines Aeq. Wasserstoff treten kann, und endlich auch daraus, dass 2 At. Sauerstoff in ihr durch 2 Aeq. Chlor vertreten werden können; s. unter Chloruntersalpetersäure.

Salpetersäure. *Ac. nitricum.* NO_5.

Vorkommen. Im Regenwasser nach Gewittern; im Mineralreiche an Basen, vorzüglich an Natron oder Kali, gebunden.

Bildung. Wenn man durch ein Gemenge von Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff den electrischen Funken schlagen lässt, so bildet sich salpetersaures Ammoniak. Werden Ammoniakgas, Salmiakdämpfe, Cyangas, mit Luft gemengt über erhitzten Platinschwamm geleitet, so bildet sich ebenfalls Salpetersäure. Gehen stickstoffhaltige organische Substanzen bei hinreichendem Luftzutritt und Gegenwart von starken Basen in Fäulniss über, so erzeugen sich salpetersaure Salze.

Der *in statu nascenti* befindliche Stickstoff wird durch die Base disponirt, sich mit dem Sauerstoff der Luft zu verbinden.

Darstellung. 101 Th. salpeters. Kali oder 85 Th. salpeters. Natron werden mit 98 Th. concentrirter Schwefelsäure gemengt und destillirt.

Es ist nothwendig, dass sich ein doppeltschwefels. Salz bildet; zur Sättigung der in den erwähnten Mengen salpetersaurer Salze enthaltenen Basen wären 49 Th. englische Schwefelsäure hinreichend; allein wollte man nur so viel Schwefelsäure zusetzen, so würde die zuerst ausgetriebene Salpetersäure ziemlich wasserhaltig übergehen, während der zuletzt ausgetriebenen das zu ihrem Bestehen nöthige Wasser fehlen und sie sich demnach in salpetrige Salpetersäure zersetzen würde.

Im wasserfreien Zustande erhält man die Salpetersäure, wenn über gelind erwärmtes, trocknes salpetersaures Silberoxyd vollkommen ausgetrocknetes Chlorgas langsam geleitet und die entwickelten Gase durch ein mittelst Eises oder einer Kältemischung abgekühltes Glasrohr geleitet werden ($AgO \,.\, NO_5 + Cl = AgCl + O + NO_5$).

Eigenschaften. Im wasserfreien Zustande bildet die Salpetersäure grosse, stark glänzende, vollkommen durchsichtige Krystalle, gerade rhombische Prismen, welche bei 30° schmelzen und bei 45° sich, nur zum Theil unzersetzt, verflüchtigen; sie zersetzt sich ausserordentlich leicht und oft ohne ersichtliche Ursache auf ein Mal mit heftiger Explosion; in Wasser gebracht löst sie sich unzersetzt unter Wärmeentwicklung auf; in Berührung mit trocknem Ammoniakgas gebracht zersetzt sie sich. Es lassen sich zwei Hydrate der Salpetersäure unterscheiden; das *erste Hydrat*, welches 14% Wasser enthält, $= NO_5 . HO$ ist tropfbarflüssig, spec. Gew. $= 1,522$, gefriert bei — 40°, kocht bei + 86°, ist farblos, wird am Sonnenlichte gelblich, salpetrige Säure bildend, zieht aus der Luft Wasser an; Eisen, Silber und mehrere andre Metalle werden davon nicht angegriffen. Das *zweite Hydrat* enthält 40% Wasser, $= NO_5 . 4HO$, ist tropfbarflüssig, spec. Gew. $= 1,42$, kocht bei + 123°, wird am Sonnenlichte kaum zersetzt, raucht nicht an der Luft und erwärmt sich weniger beim Verdünnen mit Wasser, als das erste Hydrat. Die gewöhnliche conc. Salpetersäure steht zwischen diesen beiden Hydraten, ist farblos, von stechendem Geruche und ätzendem Geschmacke, röthet Lakmus, färbt die meisten thierischen Substanzen gelb, giebt ihren Sauerstoff leicht zur Oxydation andrer Körper ab. (S. Oxydationsmethoden der Metalle und Zersetzungsproducte organischer Substanzen durch Salpetersäure).

Die salpetersauren Salze, *Nitrates*, sind im neutralen Zustande ohne Ausnahme in Wasser löslich: daher kann die Salpetersäure aus den Lösungen ihrer Salze nicht durch Lösungen andrer Salze gefällt werden. Die salpetersauren Alkalien entwickeln beim Erhitzen Sauerstoff und Stickstoff, die übrigen salpetersauren Salze meist salpetrige Säure und Sauerstoff, gemengt mit Salpetersäure. Saure salpetersaure Salze sind nicht bekannt. Mit verbrennlichen Körpern erhitzt, vorzüglich mit Kohle, verpuffen sie unter Funkensprühen.

Nur durch stärkere Säuren, wie durch Schwefels., wird die Salpeters. aus ihren Salzen ausgetrieben und bildet dann farblose Dämpfe, welche indessen, wenn rauchende Schwefelsäure angewendet wurde, oder dem Salze vorher Kohle oder ein Metallpulver beigemengt worden war, pomeranzengelb erscheinen; mit überschüssiger Salzsäure erhitzt, werden diese Salze unter Entwicklung von salpetriger S. und Chlor in Chlormetalle verwandelt ($KO . NO_5 + 3HCl = KCl + 3HO + NO_3 + 2Cl$). Setzt man zur Auflösung eines salpeters. Salzes etwas Schwefelsäure und ein Eisenoxydulsalz, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelbraun; dagegen geben die neutralen salpetersauren Salze mit Eisenoxydulsalzen diese Färbung nicht (Unterscheidung von den salpetrigsauren Salzen); Indigolösung wird unter gleichen Umständen entfärbt; Kupfer giebt

rothe Dämpfe. Bei Gegenwart einer niedrigern Oxydationsstufe wird Iodkaliumkleister gebläut.

Rauchende Salpetersäure ist ein Gemenge von concentrirter Salpetersäure mit Untersalpetersäure; wird erhalten durch Zersetzung von 100 Th. Salpeter mit 49 Th. conc. Schwefelsäure. Je nach ihrem Gehalt an Wasser ist sie bald mehr, bald weniger gefärbt; sie entwickelt an der Luft Dämpfe von salpetriger S.; am Lichte wird sie unter Entwicklung von Stickstoffoxyd farblos; spec. Gew. = 1,48 bis 1,50.

Anmerk. Die Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff und mit Kohlenstoff sind theils unter den Alkalien (Ammoniak), theils unter Cyan abgehandelt.

Chlor. *Cl.* Brom. *Br.* Iod. *I.*

Vorkommen. Nie frei. Chlor findet sich am häufigsten an Natrium gebunden im Kochsalz; Bromnatrium und Brommagnesium findet sich im Meerwasser, Steinsalz und Salzsoolen, dem Kochsalz beigemengt; unter ähnlichen Verhältnissen kommt auch Iod vor, vorzugsweise findet sich Iodnatrium in der Asche einiger Meerpflanzen; höchst selten fossil an Silber und Zink gebunden; in kleinen Mengen in der Luft, im Wasser u. s. w.

Darstellung. Chlor wird erhalten, wenn 16 Th. trocknes Kochsalz, $11\frac{1}{2}$ Th. Braunstein mit einem Gemeng von $32\frac{1}{2}$ Th. conc. Schwefelsäure und 16 Th. Wasser erhitzt werden ($MnO_2 + NaCl + 2SO_3 = NaO . SO_3 + MnO . SO_3 + Cl$), oder durch Digestion von Braunstein mit Salzsäure ($MnO_2 + 2HCl = MnCl + 2HO + Cl$): Brom dadurch, dass in die Mutterlauge von Salzsoolen Chlor geleitet wird ($MgBr + Cl = MgCl + Br$); die durch freies Brom gelbbraun gewordene Flüssigkeit wird wiederholt mit Aether geschüttelt, welcher, das freie Brom aufnehmend, sich hyacinthroth färbt; die mit Kali versetzte aetherische Lösung wird abgedampft, aus dem Rückstande durch Schwefelsäure und Braunstein das Brom ausgetrieben und unter Wasser aufgefangen; Iod dadurch, dass die aus der Lösung der Asche von Strandgewächsen nach der Krystallisation zurückbleibende Mutterlauge für sich zur Trockniss abgedampft und aus dem Rückstande (grösstentheils Iodnatrium) durch allmähliches Erhitzen mit Schwefelsäure das Iod sublimirt wird. Jene Mutterlauge kann man auch mit einer Flüssigkeit fällen, welche 1 Th. schwefelsaures Kupferoxyd und $2\frac{1}{4}$ Th. schwefelsaures Eisenoxydul oder schwefligsaures Natron enthält; das praecipitirte Kupferiodür wird durch Glühen mit Braunstein zerlegt ($2FeO . SO_3 + 2CuO . SO_3 + NaI =$

$Fe_2O_3 . 3 SO_3 + NaO . SO_3 + Cu_2I$ oder $2 CuO . SO_2 + NaO . SO_3 + NaI = NaO . SO_3 + Cu_2I + NaO . 2 SO_3$).

Eigenschaften. Chlor ist ein coërcibles Gas, spec. Gew. 2,45, von erstickendem, stechendem Geruche, irrespirabel; Brom bei gewöhnlicher Temperatur eine dicke, schwarze Flüssigkeit, erstarrt bei — 22° zu einer blättrigen, bleigrauen, fast metallglänzenden Masse, schmilzt bei — 7,32°, siedet bei + 47°, stösst aber schon bei gewöhnlicher Temperatur gelbbraune Dämpfe aus, spec. Wärme = 0,135, spec. Gew. des flüssigen = 2,966, des dampfförmigen = 5,393, leitet Electricität nicht, hat stechenden Geruch und scharfen Geschmack; Iod bildet graue, graphitähnliche Blättchen (Krystallform rhombisches Oktaëder, spec. Gew. = 4,948, spec. Wärme = 0,05412), verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas, schmilzt bei 107°, siedet bei + 175° und bildet veilchenblaue Dämpfe, deren spec. Gew. = 8,716, leitet Electricität nicht, Geruch und Geschmack stechend, weniger scharf, als der vom Chlor und Brom. Wasser absorbirt 2 Volumina Chlor, bei starker Abkühlung nimmt es noch mehr auf und bildet damit, gleich dem Brom, ein krystallinisches Hydrat; Wasser (im Sonnenlicht), Alkohol und Aether werden von Chlor zersetzt; Brom löst sich wenig in Wasser auf, leichter in Alkohol, am leichtesten in Aether, mit Wasser liefert es in der Kälte ein oktaëdrisches Hydrat; Iod löst sich noch weniger in Wasser auf (1 Th. in 7000 Th.), leichter in salzhaltigem Wasser, besser noch in Alkohol und Aether. Organische Körper werden von Chlor zerstört, Lakmus und andre Pflanzenpigmente gebleicht; Brom zerstört ebenfalls alles Organische, färbt es aber zugleich gelb oder braun; Iod bleicht Pflanzenfarben kaum, färbt die Haut vorübergehend, Papier und Holz bleibend braun, Stärkmehl schwarz, braunroth bis blau (je nach der Quantität des Iods). Mit Sauerstoff lassen sich diese 3 Elemente nur *in statu nascenti* und durch praedisponirende Verwandtschaft vereinigen; Iod kann indessen auch durch das erste Hydrat der Salpetersäure oxydirt werden; zum Wasserstoff hat Chlor die stärkste Verwandtschaft; es verbindet sich mit demselben am Sonnenlichte unter Explosion, am Tageslichte allmählich, es entzieht sogar dem Wasser den Wasserstoff; Brom vereinigt sich nur beim Erhitzen mit Wasserstoff, Iod nur *in statu nascenti*. In den Gasen dieser 3 Elemente verlöschen kohlehaltige Brennmaterialien (in Chlorgas brennt Wachslicht einige Zeit fort); dagegen entzünden sich die meisten Metalle in diesen Gasen und verbrennen mit lebhaftem Lichte.

OXYDE.

Unterchlorige Säure, ClO, bildet sich, wenn Chlor in verdünnte Lösungen von Alkalien oder alkalischen Erden geleitet wird; man stellt sie dar, indem man über Quecksilberoxyd trocknes Chlorgas leitet (HgO + 2Cl = HgCl + ClO), oder indem man in dreibasischphosphors. Natron oder in mit Wasser angerührte Kreide Chlor leitet und destillirt. Rothgelbes Gas, von starkem Geruch, bei — 20° sich zu einer gelbrothen Flüssigkeit, welche erst bei + 21° siedet, verdichtend, zersetzt sich beim Erwärmen unter Explosion, im Sonnenlichte ohne dieselbe; leicht oxydirbare Körper entzünden sich darin und werden, wie Quecksilber, Schwefel, Selen, Iod, Phosphor und Arsen, auf ihre höchste Oxydationsstufe gebracht; es wird vom Wasser heftig absorbirt, bleicht und zerstört organische Substanzen; verbindet sich nicht mit den Oxyden der schweren Metalle.

Die Salze der unterchlorigen S., *Subchlorites*, bleichen organische Pigmente, werden durch Kochen in Chlormetalle und chlorsaure Salze zerlegt ($3KO . ClO = 2KCl + KO . ClO_5$); die Säure wird durch stärkre Säuren leicht ausgetrieben; aus ihren Lösungen schlagen sie auf Zusatz eines Bleioxydsalzes braunes Bleihyperoxyd nieder; ihre Bleichkraft verlieren sie durch einen Zusatz von in Salpetersäure gelöster arseniger Säure ($ClO + HO + AsO_3 = AsO_5 + HCl$), und Salzsäure bildet Chlor und Wasser ($ClO + HCl = 2Cl + HO$).

Chlorige Säure, ClO_3, entsteht, wenn Chlorsäure mit arseniger Säure oder Weinsteinsäure gemengt wird ($ClO_5 + AsO_3 = ClO_3 + AsO_5$); man gewinnt sie, wenn 4 Th. chlorsaures Kali und 3 Th. arsenige Säure mit 12 Th. Salpetersäure bei + 45° C. digerirt werden. Das entwickelte Gas st tiefgrüngelb, coërcibel, von stechendem Geruche, bei + 57° explodirt es schwach, färbt die Haut gelb, löst sich in 1/6 seines Vol. Wasser auf, zersetzt sich im Sonnenlichte, oxydirt die meisten Metalle ausser Gold, Platin und Antimon. Die Säure verbindet sich mit den Alkalien zu löslichen, mit Metalloxyden zu unlöslichen Salzen. Das Gas, welches man *Euchlorin* oder Chloroxydul nannte und aus chlorsaurem Kali und Salzsäure darstellte, ist in Gemenge von 3 Maas Chlor und 2 Maas Chloroxyd.

Unterchlorsäure, ClO_4, früher *Chloroxyd, chlorige Säure* genannt, entsteht durch vorsichtige Destillation von geschmolzenem chlorsaurem Kali mit Schwefelsäure bei 30 bis höchstens 60°; sie bildet ein coërcibles Gas, lebhafter gelb, als Chlorgas, zersetzt sich am Lichte sehr bald in ihre Bestandtheile, erhält sich aber im Dunkeln unverändert, röthet feuchtes Lakmus und bleicht es alsdann; condensirt bildet sie eine durchsichtige,

intensiv gelbe Flüssigkeit; vom Wasser wird sie heftig absorbirt und bildet damit eine lebhaft gelbe Flüssigkeit; im Dunkeln sersetzt sich diese Lösung nicht, wohl aber am Lichte und mit Explosion beim Erhitzen. Salze dieser Säure sind noch nicht genauer untersucht und scheinen sich ganz ähnlich den untersalpetersauren Salzen zu verhalten.

Chlorsäure, ClO_5. Bromsäure, BrO_5. Iodsäure, IO_5.

Bildung. Diese Säuren entstehen, wenn die entsprechenden Elemente mit starken Basen bei Erwärmung in Berührung kommen ($6KO + 6Cl = 5KCl + KO . ClO_5$); die Säuren des Broms und Iods auch, wenn diese mit Chlor und Wasser oder mit unterchloriger S. zusammengebracht werden, vorzüglich bei Gegenwart von Basen. Durch Salpetersäure, welche 2 oder höchstens 3 At. Wasser enthält, kann aus Iod ebenfalls Iodsäure dargestellt werden.

($5Cl + 5HO + Br = 5HCl + BrO_5$).

Darstellung. Die Barytsalze dieser Säuren zerlegt man durch verdünnte Schwefelsäure oder ihre Kalisalze durch Kieselflusssäure, und lässt die von den Niederschlägen abfiltrirten Lösungen im Vacuo neben Schwefelsäure oder Aetzkali verdunsten.

Eigenschaften. Chlorsäure und Bromsäure sind nur im wasserhaltigen Zustande bekannt, bilden farblose Flüssigkeiten; Iodsäure ist im wasserfreien und wasserhaltigen Zustande krystallisirbar, farblos, luftbeständig, löslich in Wasser; diese Säuren haben scharf sauren Geschmack, schwachen Geruch, röthen Lakmus anfangs und bleichen es später; Bromsäure und Iodsäure werden beim Erhitzen in ihre Elemente zerlegt, Chlorsäure verwandelt sich in Chlor, Sauerstoff und Ueberchlorsäure ($2ClO_5 = Cl + 3O + ClO_7$).

Diese 3 Säuren geben ihren Sauerstoff sehr leicht an andre Körper ab und sind daher kräftige Oxydationsmittel; durch schweflige Säure sowie durch Schwefelwasserstoff werden sie zersetzt; mit Basen bilden sie Salze, von denen die chlorsauren in Wasser ohne Ausnahme löslich sind; von den bromsauren Salzen sind einige unlöslich, von den iodsauren die meisten; für sich geglüht verwandeln sie sich unter Sauerstoffentwicklung in die entsprechenden Chloride, Bromide oder Iodide; bei gelindem Erhitzen werden die chlorsauren oder iodsauren Salze unter Abgabe von Sauerstoff in überchlorsaure oder überiodsaure Salze und in Chlor- oder Iodmetalle zerlegt ($2KO . ClO_5 = KCl + KO . ClO_7 + 4O$). Mit verbrennlichen Körpern erhitzt verpuffen sie, am heftigsten die chlorsauren Salze. Die Iodsäure geht mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure und Bromsäure krystallinische Verbindungen ein.

Die Chlorsäure verbindet sich mit chloriger Säure zu einer der Unterchlorsäure

sehr ähnlichen Flüssigkeit, welche aber höheren Siedepunkt und Zersetzungspunkt hat und aus $2 ClO_5 + ClO_3$ besteht.

Durch Iodsäure werden Oxalsäure, Ameisensäure, Weinsäure, Citronensäure, Mekonsäure, Milchsäure, Schleimsäure, Stärke, Zucker, Dextrin, Gummi, Milchzucker und Salicin bei gelindem Erwärmen oxydirt; durch Sonnenlicht oder Platinschwamm werden diese Zersetzungen beschleunigt, dagegen hebt Blausäure die Oxydation völlig auf; trotz Gegenwart von Blausäure werden sehr leicht durch Iodsäure oxydirt: Gerbsäure, Gallussäure, Kreosot, Morphium, Albumin, Fibrin und Pflanzenleim; gar nicht werden durch Iodsäure angegriffen: Essigsäure, Buttersäure, Camphersäure, Leim und Harnstoff.

Ueberchlorsäure, ClO_7, entsteht bei der Destillation von Chlorsäure oder beim Schmelzen des chlors. Kalis, aus welchem sie durch Kieselfluorwasserstoffsäure abgeschieden wird; bildet, mit Vitriolöl destillirt, ein weisses krystallinisches Hydrat, schmilzt bei 45°, zerfliesst an der Luft, zischt in Wasser gegossen und bildet eine schwere ölige Flüssigkeit, verdampft bei 138°, kocht bei 200°, reagirt sauer ohne Lakmus zu bleichen, löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwicklung, wird nicht leicht reducirt.

Mit chloriger Säure bildet sie eine Verbindung $ClO_3 + 2ClO_7$, welche aus chloriger Säure im Sonnenlicht entsteht — rothbraune Flüssigkeit; zersetzt sich mit Kali in Ueberchlorsäure und Chlorsäure ($Cl_3O_{17} = 2ClO_5 + ClO_7$).

Mit Basen bildet die Ueberchlorsäure sehr beständige, meist leicht lösliche Salze, welche mit verbrennlichen Körpern erhitzt, verpuffen, für sich geglüht Chlormetall und Sauerstoff geben.

Ueberiodsäure, IO_7, entsteht, wenn in eine heisse Lösung von iodsaurem Natron und Aetznatron Chlor geleitet wird; aus dem überiodsauren Natron erhält man durch ein lösliches Bleisalz die entsprechende Bleiverbindung und daraus durch Schwefelsäure die freie Ueberiodsäure, welche bei gelinder Wärme verdampft mit 5HO krystallisirt, bei 130° schmilzt, bei 160° wasserfrei wird, über 190° in Sauerstoff und Iodsäure sich zersetzt. Sie verbindet sich mit Basen zu meist in Wasser schwer, in Salpetersäure leicht löslichen Salzen mit 5 Atomen Sauerstoff in der Basis; beim Glühen zersetzen sich die Salze in Sauerstoff, Iodmetall und Metalloxyd.

Wasserstoffsäuren. *HCl. HBr. HI.*

Vorkommen. Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) findet sich frei in vulcanischen Exhalationen und Gewässern, im Magensaft vieler Thiere; Brom- und Iodwasserstoffsäure kommen nirgends in der Natur vor.

Darstellung. Wasserfreie Chlorwasserstoffsäure wird bereitet aus 100 Th. geschmolzenem Kochsalz und 84 Th. Schwefelsäure von 1,85 spec.

Gew. ($NaCl + SO_3 . HO = NaO . SO_3 + HCl$); um sie wasserhaltig zu bereiten, wendet man verdünnte Schwefelsäure an. Brom- und Iodwasserstoff wird erhalten durch Erhitzen von Brom- oder Iodphosphor mit etwas Wasser ($PI_3 + 3HO = PO_3 + 3HI$), wozu man noch etwas Iod- oder Bromkalium setzen kann, aus welchem durch die gebildete Phosphorsäure ebenfalls noch etwas von der verlangten Wasserstoffsäure ausgetrieben wird; besser noch, wenn Brom oder Iod mit krystallisirtem unterphosphorigsaurem Kalk und etwas Wasser ($CaO . PO + 4HO + 4Br = CaO . PO_5 + 4HBr$) oder mit krystallisirtem schwefligsaurem Natron gelind erwärmt werden ($NaO . SO_2 . HO + Br = NaO . SO_3 + HBr$). Wasserhaltig bereitet man sie, wenn man Brom oder Iod mit Wasser und Schwefelwasserstoff in Berührung bringt ($I + HS = S + HI$).

Eigenschaften. Coërcible, farblose Gase, von erstickendem Geruche, irrespirabel, spec. Gew. des Chlorwasserstoffgases = 1,26, des Bromwasserstoffgases = 2,75, des Iodwasserstoffgases = 4,375, bilden an der Luft weissen Rauch, röthen Lakmus, werden vom Wasser mit der grössten Heftigkeit absorbirt; alle 3 Wasserstoffsäuren können in bestimmten Hydraten durch vorsichtiges Verdunsten ihrer verdünnten Lösungen erhalten werden.

Wässrige Salzsäure wird durch Verdunsten in der Wärme, bis auf die Formel: $HCl + 16HO$ concentrirt; sie enthält dann 20,17% Chlorwasserstoff, siedet constant bei + 110° und hat ein spec. Gew. = 1,101. Beim Verdunsten neben Aetzkalk erhält man $HCl + 12HO$ = 25,2 % Chlorwasserstoff, spec. Gew. = 1,128, Siedepunkt 106° C; bei 0° gesättigtes Wasser enthält auf 1 Atom HCl 6 HO mit einem spec. Gew. von 1,211; an der Luft raucht sie und giebt Salzsäuregas aus.

Aus wässriger Bromwasserstoffsäure erhält man durch Verdunsten in der Wärme $HBr + 10HO$ = 46,83 % HBr, spec. Gew. = 1,486, Siedepunkt 126°, durch Verdunsten im Vacuo neben Aetzkali $+ HBr + 9HO$ = 49,46 % HBr.

Aus wässriger Iodwasserstoffsäure erhält man nur durch Verdunsten in der Wärme ein bestimmtes Hydrat = $HI + 11HO$ = 56,26 % HI, spec. Gew. = 1,7, Siedepunkt + 128° C. Wässrige Chlor- und Bromwasserstoffsäure rauchen im conc. Zustande an der Luft, bleiben aber übrigens unverändert; Iodwasserstoffsäure zieht Sauerstoff an und Iod scheidet sich allmählich in Krystallen aus. Digerirt man diese wässrigen Säuren mit Salpetersäure, so wird Chlor, Brom oder Iod ausgeschieden.

Königswasser, ein Gemenge von Salpeter- und Chlorwasserstoffsäure, wird weiter unten besprochen.

Brom- und Iodwasserstoffsäure werden durch Chlor zersetzt, Iodwasserstoffsäure auch durch Brom und durch conc. Schwefelsäure während Bromwasserstoff durch letztere nur eine geringe Veränderung erleidet ($HBr + Cl = HCl + Br$ und $HI + SO_3 = HO + I + SO_2$).

Salzsäuregas wird bei — $72^1/_3{}^0$ und einem Drucke von fast 2 Atmosphaeren tropfbarflüssig oder bei 0^0 und einem Drucke von 27 Atmosphaeren. Die Bromwasserstoffsäure wird bei — 73^0 flüssig und bei 90 oder 100^0 fest, wird dann aber bei — 86^0 wieder flüssig; Iodwasserstoffsäure erstarrt bei — 50^0.

Mit Sauerstoffbasen bilden diese Säuren Wasser und Chlor-, Brom- oder Iodmetalle ($PbO + HCl = HO + PbCl$).

Ob diese und andre Wasserstoffsäuren mit basischen Oxyden wahre wasserstoffsaure Oxydsalze bilden, oder ob sich bei der Vereinigung Wasser und eine entsprechende Metallverbindung erzeuge, ist lange Zeit zweifelhaft gewesen; indessen hat die letztere Ansicht die grösste Wahrscheinlichkeit für sich; denn abgesehen davon, dass z. B. durch Vereinigung von Salzsäure mit Natron oder Bleioxyd krystallisirbare Verbindungen entstehen, welche selbst bei gewöhnlicher Temperatur allen Sauerstoff und Wasserstoff als Wasser abdunsten lassen, so dass reines Chlormetall zurückbleibt, so spricht folgendes Experiment selbst für die Wasserbildung und Existenz des Chlorgoldes in Auflösung: Setzt man zu einer wässrigen Goldchloridlösung Bromwasserstoffsäure, so wird die Flüssigkeit von gebildetem Goldbromid tiefrothgelb und Salzsäure lässt sich abdestilliren. Da Chlor zum Wasserstoff weit mehr Verwandtschaft hat, als Brom, so kann die Formel nicht sein: $AuO_3 . H_3Cl_3 + H_3Br_3 = AuO_3 + H_3Br_3 + H_3Cl_3$, sondern $AuCl_3 + H_3Br_3 = AuBr_3 + H_3Cl_3$. Beim Glühen im verschlossenen Raume werden diese Verbindungen meist nicht zersetzt; an der Luft dagegen erhitzt oxydirt sich das Metall, Chlor, Brom oder Iod entweicht. Die Chlormetalle sind in Wasser löslich, ausser Silber- und Bleichlorid und Quecksilberchlorür; schwerer löslich sind die meisten Brommetalle, fast unlöslich die Iodmetalle. Aus den Lösungen dieser Verbindungen bewirkt salpeters. Silberoxyd weisse, käsige Niederschläge, die in Salpeters. unlöslich sind; sie unterscheiden sich dadurch, dass das Chlorsilber im Lichte sich am schnellsten, langsamer das Bromsilber, am spätsten Iodsilber schwärzt, und dadurch, dass das erste von Aetzammoniak leicht, das andre schwer und das letzte fast gar nicht aufgelöst wird. Durch Bleisalze werden die Chlor- und Brommetalle aus ihren Lösungen weiss gefällt, das Chlorblei löst sich aber im Kochen wieder auf und scheidet sich beim Erkalten in Nadeln aus; Bromblei wird durch Kochen nicht aufgelöst; Iodmetalle werden durch Bleisalze gelb gefällt. Mit Salpetersäure digerirt, wird aus diesen Verbindungen das negative Element ausgetrieben, aus den Brom- und Iodmetallen die negativen Elemente auch durch Chlor; freies Chlor erkennt man in einer Flüssigkeit an der Eigenschaft derselben, echte Goldblättchen aufzulösen, freies Brom an der rothen Färbung der Flüssigkeit, und freies Iod an der hellbraunen Färbung, die in geringster Menge noch Stärkmehl blau färbt. Durch Wasserstoffhyperoxyd oder Bariumhyperoxyd und Schwefelsäure wird Iod und Brom am sichersten aus Metallverbindungen isolirt und am besten nachgewiesen. Trockne Brommetalle mit conc. Schwefelsäure übergossen und erhitzt entwickeln hyacinthrothe, trockne Iodmetalle, ebenso behandelt, veilchenblaue Dämpfe ($NaBr + HO + 2SO_3 = NaO . SO_3 + HO + SO_2 + Br$).

Auf trocknem Wege lässt sich Iod noch in der geringsten Menge nach folgender Methode nachweisen; ein Gemenge von trocknem kohlensaurem und gebranntem Kalk wird mit der Probemasse und etwas Quecksilberchlorid auf's Genaueste zusammengerieben und in einer Glasröhre erhitzt; es sublimirt sich rothes Iodquecksilber.

Wenn Chlor, Brom und Iod neben einander vorkommen, so isolirt man das Iod aus seiner Metallverbindung zuerst durch salpetrige Säure oder salpetrigsaures Kali und Salzsäure und prüft mit Stärkekleister — oder fällt mit Chlorpalladium, erhitzt den trocknen Niederschlag und beobachtet die violetten Dämpfe. Wenn man es durch Chloroform (mit violetter Färbung) ausgezogen, wird das Brom durch Salpetersäure und Schwefelsäure isolirt und ebenfalls durch Chloroform (mit gelber Färbung) ausgezogen: durch Schütteln mit Kalilösung geht es an diese über und kann weiter geprüft werden. Das Chlor endlich wird durch salpeters. Silberoxyd gefällt.

Chlorsalpetrige Säure NO_2Cl entsteht, wenn man Chlor und Stickstoffoxyd in ein durch eine Kältemischung abgekühltes Gefäss treten lässt; eine dunkelrothbraune Flüssigkeit, die sich auch bei der Einwirkung von Salzsäure auf Salpetersäure bildet; schon bei — 15⁰ geht jene tropfbare Flüssigkeit in ein schön orangegelbes Gas über; in Wasser zersetzt sich diese Säure sogleich in Salzsäure und salpetrige Säure ($NO_2Cl + HO = HCl + NO_3$).

Chloruntersalpetersäure, NO_2Cl_2, wird dargestellt, wenn das aus dem erwärmten Gemisch von 3 Th. Salzsäure und 1 Th. Salpetersäure entwickelte Gas in einer Vorlage sehr stark abgekühlt wird; tropfbare Flüssigkeit, welche schon bei — 7⁰ siedet und sich in ein dunkelcitronengelbes Gas verwandelt; im Wasser zersetzt sich diese Säure sogleich in Salzsäure und Untersalpetersäure ($NO_2Cl_2 + 2HO = 2HCl + NO_4$ oder $NO_2Cl_2 + HO = NO_3 + HCl + Cl$).

Salpetersalzsäure, Königswasser, welches seit den ältesten Zeiten zur Auflösung regulinischer Metalle angewendet worden, ist ein Gemenge von Salpetersäure und Salzsäure nach verschiedenen Proportionen; seine Wirksamkeit beruht lediglich auf dem durch die gegenseitige Einwirkung jener Säuren freiwerdenden Chlor; es bilden sich je nach dem Verhältniss der Salpetersäure zur Salzsäure neben dem Chlor immer die beiden vorgenannten Säuren, chlorsalpetrige Säure und Chloruntersalpetersäure; diese liefern aber zum Theil ihrer leichten Zersetzbarkeit halber wiederum Chlor, und dieses Chlor ist es, mit dem die Metalle sich verbinden und in Wasser lösliche Körper geben.

Wenn auch 2 At. Sauerstoff der Salpetersäure durch Chlor ersetzt werden, so muss doch bei Bildung der Chloruntersalpetersäure immer noch Chlor frei werden, denn $NO_5 + 3HCl = NO_2Cl_2 + 3HO + Cl$.

Brom verbindet sich mit Chlor zu einer gelben Flüssigkeit; Iod mit Brom und Chlor in mehreren Verhältnissen: ICl und ICl_3, ersteres bei Auflösung des Iods in Königswasser.

Chlor lässt sich mit *Kohlenstoff* nicht unmittelbar verbinden; durch Behandlung von Kohlenwasserstoffen mit Chlorgas hat man folgende Chlorüre des Kohlenstoffs dargestellt:

Kohlenstoffsuperchlorid, CCl_2, entsteht, wenn man 1 Vol. trocknes Wasserstoffsubcarburet mit 4 Vol. trocknem Chlorgas mischt ($CH_2 + 4Cl = 2HCl + CCl_2$) am einfachsten, wenn man Chloroform mit Chlor destillirt oder

Schwefelkohlenstoff mit Chlor behandelt; es ist ein farbloses Liquidum, von aromatisch stechendem Geruche, spec. Gew. = 1,56, siedet bei + 77⁰, flüchtig, unlöslich in Wasser und Alkohol, auflöslich in Aether, entzündlich.

Kohlensuperchlorür, C_2Cl_3, entsteht, wenn das aus ölbildendem Gas und Chlor entstandene Elaylchlorür mit Chlorgas dem Sonnenlichte ausgesetzt wird; es ist krystallinisch (oktaëdrisch), farblos, geschmacklos, von campherartigem Geruch, spec. Gew. = 2,00, schmilzt bei + 160^0, siedet bei + 180^0, sublimirbar, wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Fetten und flüchtigen Oelen, in kaustischen Alkalien und Schwefellebern.

Kohlenchlorid, CCl, entsteht, wenn die vorige Verbindung geglüht wird ($C_2Cl_3 = 2\,CCl + Cl$) oder wenn eine Lösung von Superchlorür in Alkohol mit einer gleichen von Kaliumsulphhydrat versetzt wird, so lange als sich Schwefelwasserstoff entwickelt; durch Destillation und Zusatz von Wasser zum Destillate wird das Chlorid rein als farbloses Liquidum ausgeschieden, spec. Gew. = 1,62, siedet bei + 72^0, von Mineralsäuren und Alkalien wird es weder zersetzt, noch aufgelöst; übrigens unlöslich in Wasser, auflöslich in Alkohol, Aether, Fetten und flüchtigen Oelen.

Kohlenchlorür, C_2Cl, entsteht, wenn Kohlenchlorid durch heftig glühende Porzellanscherben wiederholt geleitet wird; weisse, vierseitige Nadeln, geschmacklos, von fettähnlichem Geruche, schmilzt nicht, sublimirt sich bei + 120^0 bis 200^0, löslich in Aether.

Es giebt noch mehrere aus Kohlenstoff und Chlor bestehende Säuren, welche aber unter den organischen Radicalen abgehandelt sind, z. B. gechlorte Chlorindoptensäure, $C_{12}Cl_5O$.

Kohlenacichlorid, kohlensaures Kohlensuperchlorid, $CCl_2 + CO_2$. *Phosgengas, Chlorkohlenoxyd* bildet sich, wenn gleiche Vol. trocknes Chlorgas und Kohlenoxyd gemengt dem Sonnenlichte ausgesetzt werden; farbloses Gas von scharfem, erstickendem Geruch, spec. Gew. = 3,46, wird von Alkohol unverändert absorbirt. In Berührung mit Sauerstoffbasen bildet es 2 Aequ. Carbonat und 2 Aequ. Chlorid, im Wasser zerfällt es in 2 At. CO_2 und 2 At. HCl.

Kohlenacitrichlorid, $CO_2 + 3\,C\,Cl_2$, ist ein farbloses Liquidum, welches bei + 100^0 siedet.

Chlorstickstoff, NCl_3, entsteht, wenn man in Salmiaklösung Chlor leitet ($H_4NCl + 6Cl = 4HCl + NCl_3$), ist eine ölartige Flüssigkeit, spec. Gew. = 1,653, nicht gefrierbar, kann bei + 71^0 unverändert destillirt werden, explodirt aber bei 100^0 mit der grössten Heftigkeit; dasselbe geschieht durch Baumöl, Terpenthin, Kaoutchouk, Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur, wie auch durch Druck und Stoss; durch Salzsäure, Aetzammoniak, salpetersaures Silber u. a. m. wird er dagegen ohne Explosion zersetzt; in Schwefelkohlenstoff ist er löslich.

Bromstickstoff entsteht, wenn Chlorstickstoff mit Bromkalium vereinigt wird; Iodstickstoff, $NI_3 + H_3N$, wenn alkoholische Iod- und Ammoniaklösung vermischt werden oder wenn man in Königswasser gelöstes Iod mit Ammoniak fällt: schwarzes Pulver, welches sich unter Detonation leicht zersetzt.

Fluor. *Fl.*

Dieses Element ist im freien Zustande unbekannt, da es, aus einer Verbindung ausgeschieden, sich sogleich mit der Substanz der angewendeten Gefässe verbindet. Knox hat in Flussspathgefässen aus Flusssäure mittelst Galvanismus das Fluor darzustellen gesucht; es ist nach ihm ein farbloses Gas, von welchem Gold und Platin nicht angegriffen werden.

Gebunden findet es sich in der Natur vorzüglich an Kalk im Flussspath und an Aluminium im Topas, in geringen Mengen in Knochen, thierischen und vegetabilischen Aschen.

Es verbindet sich nicht mit Sauerstoff, Chlor, Brom, Iod, Kohlenstoff oder Stickstoff.

Fluorwasserstoffsäure, Flusssäure, HFl. In einer Bleiretorte erhitzt man gleiche Theile Flussspath und conc. Schwefelsäure; in einer abgekühlten Vorlage von Blei oder Platin fängt man die Säure auf ($CaFl + HO . SO_3 = CaO . SO_3 + HFl$). Vollkommen wasserfrei erhält man sie durch Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure als Gas, welches bei — 12° noch nicht flüssig ist und Glas nicht ätzt. Die unmittelbar von der Zersetzung des Flussspaths mit Schwefelsäure erhaltene bildet eine farblose Flüssigkeit von 1,06 spec. Gew., kocht schon bei + 15°, gefriert nicht, riecht stechend, bringt auf der Haut Eiterblasen hervor, raucht an der Luft, verbindet sich mit Wasser unter Wärmeentwicklung, bildet damit ein Hydrat, $HFl + 4HO = 35{,}37\%$ HFl, spec. Gew. = 1,15, Siedepunkt 121° C., ätzt Glas, verbindet sich mit den meisten Metallen unter Wasserstoffentwicklung, nicht aber mit Gold, Platin und Blei, färbt Fernambukpigment gelb; sie bildet mit Sauerstoffbasen Fluormetalle.

Diese werden beim Glühen nicht zersetzt, sind unlöslich oder schwer löslich; man erkennt sie am besten daran, dass sie mit Schwefelsäure erhitzt weisse Dämpfe entwickeln, welche Glas ätzen und Fernambuk gelb färben.

Schwefel. *S.* Selen. *Se.*

Vorkommen. Schwefel kommt frei in der Nähe von Vulcanen, oft krystallisirt, auch in verschiedenen Gesteinen pulverförmig eingesprengt vor; gebunden findet er sich an Sauerstoff, Wasserstoff und Metalle (Kiese, Blenden), auch in einigen organischen Körpern; Selen trifft man nur sparsam in der Natur an Metalle gebunden, meist Schwefelmetallen beigemengt an.

Darstellung. Im Grossen trennt man den natürlichen Schwefel durch blosses Ausschmelzen oder Destilliren von den erdigen Theilen, oder erhitzt Schwefelkies ($Fe\,S^2$) in eisernen oder thönernen Cylindern und fängt den Schwefeldampf in eisernen Kolben auf ($4\,FeS_2 = Fe_4S_5 + 3\,S$).

Man bringt auch Schwefelkies in eigens construirte Oefen mit langen, liegenden Rauchfängen und zündet das Erz von unten her an; das darüber liegende Erz wird dadurch erhitzt, giebt Schwefel ab und entzündet sich endlich selbst, um das höher liegende Erz auf gleiche Weise zu zersetzen.

Der so erhaltene pulvrige Schwefel, *Rohschwefel*, wird geschmolzen, abgeschäumt und in genässte Formen gebracht, *Stangenschwefel*. Man reinigt ihn durch Erhitzen in gusseisernen Gefässen, aus welchen er in geräumige Kammern geleitet und als feines Pulver, *Schwefelblumen*, gesammelt wird; durch Abwaschen mit Wasser wird er von anhängender schwefliger Säure gereinigt. Sehr fein vertheilt erhält man den Schwefel durch Praecipitation, indem man fünffach Schwefelkalium in Wasser löst und mit Schwefelsäure fällt ($KS_5 + HO + SO_3 = KO . SO_3 + HS + 4S$): *Schwefelmilch*.

Selen erhält man durch Erhitzen von selenhaltigem Schwefel mit Braunstein (**hierbei entweicht schweflige S., während Selen sich sublimirt**); oder durch Einleiten von schwefliger Säure in selenigs. Natron ($NaO . SeO_2 + 2SO_2 = NaO . 2SO_3 + Se$), oder durch Auflösen von Schwefelselen in Kalilauge und Verdünnen mit Wasser (**Selen scheidet sich alsdann an der Luft allmählich aus.**)

Eigenschaften. Der Schwefel zeigt 3 allotropische Zustände: aus Lösungen krystallisirt er in spitzen Rhombenoktaëdern, $S\alpha$, hat ein spec. Gew. = 2,0454, spec. Wärme = 0,20259, durchscheinend; beim Schmelzen oder Subilmiren erhalten, krystallisirt er in schiefen rhombischen Säulen, $S\beta$, ist anfangs durchsichtig, wird jedoch bei der geringsten Erschütterung oder Berührung undurchsichtig (indem er sich in $S\alpha$ verwandelt), spec. Gew. = 1,982, spec. Wärme = 0,20685. Bei einer Temperatur zwischen + 250° und 260° wird der vorher dünnflüssige Schwefel dickflüssig und kann durch schnelles Abkühlen (durch Schütten in kaltes Wasser) tagelang als braune, weiche, zähe Masse erhalten werden, $S\gamma$; spec. Gew. 1,957, die spec. Wärme ist noch bedeutend grösser, als die von $S\beta$. Der praecipitirte Schwefel ist amorph, von grauweisser Farbe. Der feste Schwefel ist spröd, negativ idioëlectrisch, leitet Wärme schlecht, schmilzt bei + 111° zu einer hellgelben, dünnflüssigen Masse, welche über 160° braun, dick und zähe wird, geräth bei 440° ins Kochen und verwandelt sich in braunrothen Dampf, dessen spec. Gew. = 6,654 ist. Er ist übrigens geschmack- und geruchlos, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether, leicht in fetten Oelen, Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel. Schwefeldampf verbindet sich mit vielen Metallen unter Feuererscheinung; an der Luft bis + 293° erhizt entzündet sich der Schwefel und verbrennt mit blauer Flamme zu schwefliger Säure.

Die Schwefelmilch, auf obige Weise dargestellt, enthält immer Schwefelwasserstoff; ohne diesen erhält man sie nur durch Zersetzung unterschwefligsaurer Salze mit stärkern Säuren.

Das Selen zeigt 2 allotropische Zustände; das geschmolzene erkaltet regelmässig, wird immer consistenter und erhärtet bei 50° als amorphes Selen; als solches ist es in compacter Gestalt bleigrau, metallglänzend, spröd, fein vertheilt bildet es ein ziegelrothes Pulver, spec. Gew. = 4,28; spec. Wärme = 0,0837, negativ idioëlectrisch, leitet Wärme schlecht, schmilzt über 100°. Erwärmt man dieses Selen länger auf 125°, so steigt die Temperatur in demselben beträchtlich; es geht in den krystallinisch körnigen Zustand über, und schmilzt dann ohne vorher zu erweichen, bei 217°, leitet die Electricität, besitzt ein spec. Gew. von 4,80. Das aus Schwefelsäure oder Selenwasserstoffsäure sich absetzende, wie das durch schweflige Säure dargestellte Selen ist amorph, das aus Lösungen von Selenkalium oder -ammonium sich absetzende ist krystallinisch. In beiden Modifikationen ist das Selen geruch- und geschmacklos, löst sich nicht in Wasser, Alkohol oder Aether, wohl aber in conc. Schwefelsäure mit grüner Farbe, aus der es durch Verdünnung als rothes Pulver niederfällt; auch löslich in fetten Oelen; bei 700° kocht es; an der Luft erhitzt verbrennt es zu Selenoxyd mit azurblauer Flamme und Rettiggeruch, in Sauerstoff zu seleniger Säure mit bläulichgrüner Flamme.

OXYDE.

Unterschweflige Säure, $S_2\ O_2$, *Dithionige Säure*, bildet sich bei Digestion von Schwefel mit schwefligs. Salzen ($KO\ .\ SO_2 + S = KO\ .\ S_2O_2$) oder bei Digestion von Zink mit schwefliger S. ($3\ SO_2 + 2\ Zn = ZnO\ .\ SO_2 + ZnO\ .\ S_2O_2$); diese Säure lässt sich durch stärkere Säuren nicht unzersetzt von Basen trennen, sie zerfällt sogleich in Schwefel und schweflige S.

Die unterschwefligsauren Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, desgl. das Kalk- und Strontiansalz, schwerer das Barytsalz; mit salpetersaurem Quecksilber und Silberoxyd geben sie weisse Niederschläge, die bald braun und endlich schwarz werden; Kupferchlorid reduciren sie zu Kupferchlorür; durch Chlor werden sie in schwefelsaure Salze verwandelt unter Bildung von Salzsäure (Antichlor); übrigens zeichnen sie sich auch dadurch aus, dass sie frischgefälltes Chlor- und Iodsilber auflösen (Daguerreotypie).

Man nimmt die unterschweflige S. als aus 2 At. S. und 2 At. O. zusammengesetzt an, weil sich in den Salzen der Sauerstoff der Säure zu dem der Base = 2 : 1 verhält.

Selenoxyd bildet sich beim Erhitzen des Selens an der Luft; ein farbloses, rettigähnlich riechendes Gas, verbindet sich weder mit Säuren, noch mit Basen.

Trithionsäure, $S_3\ O_5$, *geschwefelte Unterschwefelsäure*, wird gebildet wenn eine gesättigte Lösung von doppeltschwefligsaurem Kali einige Tage bei höchstens 80° mit Schwefelblumen digerirt wird; das aus der filtrirten Flüssigkeit krystallisirte Salz wird dann vorsichtig durch Ueberchlorsäure

oder Kieselfluorwasserstoff zerlegt; die Säure ist farblos, geruchlos, von saurem Geschmack, kann nicht ohne Wasser bestehen, zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, vorzüglich aber über + 80° in Schwefel, schweflige Säure und Schwefelsäure.

Tetrathionsäure, $S_4 O_5$, *zweifachgeschwefelte Unterschwefelsäure*, bildet sich, wenn unterschwefligsaurer Baryt mit Iod gesättigt wird ($2 BaO . S_2 O_2 + I = BaI + BaO + S_4 O_5$). Man gewinnt die Säure frei aus dem Barytsalze, welches von dem Iodbarium durch Alkohol getrennt worden ist, durch Schwefelsäure; auf gleiche Weise wird das Bleisalz dargestellt und die vom Iodblei filtrirte Lösung zersetzt; die Säure ist farblos, geruchlos, scharf sauer, bildet mit Basen, ausser mit Quecksilberoxyd, Silberoxyd und Zinnoxydul leicht lösliche Salze, welche krystallisirt erhalten werden können; kann, ohne sich zu zersetzen, sehr stark concentrirt werden, zerfällt aber beim Kochen mit Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und giebt mit überschüssigem Kali erhitzt Schwefelkalium, unterschwefelsaure und schwefelsaure Salze.

Pentathionsäure, $S_5 O_5$, wird gebildet und dargestellt, wenn in eine gesättigte Lösung von schwefliger Säure Schwefelwasserstoff im Ueberschuss und dann wieder schweflige Säure und endlich Schwefelwasserstoff geleitet wird; die vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit wird durch kohlensauren Baryt von gleichzeitig gebildeter Schwefelsäure befreit; vom Baryt durch Schwefelsäure getrennt wird die Flüssigkeit im Wasserbade bis zu einem spec. Gewicht von 1,25 concentrirt und nachher im Vacuum; sie ist eine farblose Flüssigkeit, spec. Gewicht = 1,6; geruchlos, von bitterlich saurem Geschmack, luftbeständig, krystallisirt in strenger Kälte; bis 80° erhitzt zersetzt sie sich in Schwefel, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure. Ihre Salze sind meist in Wasser löslich; von Kupfer-, Quecksilber und Silberoxydsalzen wird diese Säure gleich den andern Polythionsäuren so zerlegt, dass sich Schwefelmetall und schweflige Säure bildet.

Schweflige Säure, SO_2, findet sich in vulcanischen Gegenden sowohl im gasförmigen Zustande, als aufgelöst in Quellwässern; bildet sich beim Verbrennen des Schwefels, Rösten der Schwefelmetalle, beim Kochen von conc. Schwefelsäure mit Kohle, Silber und Quecksilber oder Kupfer, beim Erhitzen von Schwefel mit Braunstein.

Diese Säure ist ein farbloses Gas, wird durch Druck oder Abkühlung zu einer wasserhellen Flüssigkeit condensirt, welche bei — 10° siedet und

bei — 79° gefriert, sei es durch eigne Verdunstungskälte oder durch feste Kohlensäure und Aether abgekühlt; sie besitzt einen erstickenden Geruch, höchst widrigen Geschmack, wird von Wasser und Alkohol heftig absorbirt; die wässrige Lösung zieht an der Luft Sauerstoff an und bildet Schwefelsäure, giebt bei niedern Temperaturen mit Wasser ein krystallinisches Hydrat, $SO_2 . 9 HO$, welches in Würfeln krystallisirt, röthet anfangs Lakmus, bleicht es aber bald, sowie alle organischen Pigmente.

Sie reducirt beim Erwärmen Chlor-, Brom- und Iodsäure zu den entsprechenden Wasserstoffsäuren, selenige und tellurige Säure zu Selen und Tellur, Arsensäure zu arseniger Säure, Chromsäure zu Chromoxyd, die Mangansäuren, die Oxyde der edeln Metalle, verwandelt Eisen- und Kupferoxyd in Oxydule; in Berührung mit Schwefelwasserstoff zersetzt sie sich in Wasser und Schwefel ($SO_2 + 2HS = 3S + 2HO$).

Zu Basen hat sie wenig Verwandtschaft; sie verhält sich ähnlich wie die Kohlensäure, mit deren Salzen die schwefligsauren isomorph sind; die schwefligs. Alkalien sind in Wasser löslich, andre Salze dieser Säure nicht; durch stärkre Säuren wird sie unter Aufbrausen ausgetrieben und an ihrem Geruche und ihrem Bleichvermögen für organische Farben, hauptsächlich durch ihr Verhalten zu Zinnchlorür erkannt.

Selenige Säure, SeO_2, wird durch Verbrennung des Selens in Sauerstoff oder Behandlung desselben mit Salpetersäure oder Königswasser erhalten. Weisse Masse, welche beim Erhitzen sich, ohne zu schmelzen, in einen gelben Dampf verwandelt und beim Erkalten in glänzenden, vierseitigen Prismen wieder festsetzt, von saurem Geschmacke, zieht aus der Luft Wasser an, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, bildet mit Wasser ein krystallinisches Hydrat, röthet Lakmus.

Von den neutralen selenigsauren Salzen sind nur die alkalischen in Wasser löslich; aus ihren Auflösungen bewirken Silber- und Bleisalze weisse, in Salpetersäure unlösliche Niederschläge, durch Barytsalze entsteht ein in Säuren lösliches Praecipitat. Die freie Säure sowohl, als die an Basen gebundene wird aus ihren Lösungen durch schweflige Säure zu Selen reducirt, welches als rothes Pulver sich allmählich ausscheidet, beim Erwärmen bäckt es zusammen und wird schwarz. Schwefelwasserstoff schlägt selenige S., sei sie frei oder gebunden, gelb nieder. Zink, in die Lösung seleniger S. oder eines angesäuerten selenigsauren Salzes gestellt, überzieht sich mit einer kupferfarbenen Haut. Erhitzt man in einer Glasröhre ein selenigsaures Salz, gemengt mit Salmiak, so sublimiren sich anfangs Tropfen von Selen, die zu einem grauen, metallglänzenden, hie und da roth durchscheinenden Ringe erstarren.

Unterschwefelsäure, $S_2 O_5$, *Dithionsäure*, bildet sich, wenn schweflige S. mit Braunstein in Berührung kommt ($MnO_2 + 2SO_2 = MnO.S_2O_5$), die Flüssigkeit wird mit Schwefelbarium gefällt, filtrirt und der unterschwefels. Baryt durch Schwefels. zersetzt. Sie ist tropfbarflüssig, farblos, ohne Geruch, schmeckt und reagirt sauer, kann nicht ohne Wasser bestehen, zersetzt sich beim Erhitzen ($S_2O_5 = SO_2 + SO_3$), wird in der Kälte weder durch

Chlor, noch durch Salpetersäure in Schwefelsäure verwandelt, löst Zink und Eisen unter Wasserstoffentwicklung auf.

Ihre Salze sind sämmtlich in Wasser löslich und meist krystallisirbar, durch Erhitzen werden sie unter Entwicklung von schwefliger Säure in neutrale schwefelsaure Salze verwandelt.

Die Unterschwefelsäure ist besonders geneigt, mit andern Stoffen sogenannte gepaarte Säuren zu bilden, wobei sie, wie alle gepaarten oder copulirten Säuren, durch den Paarling (Copula) nichts von ihrer Sättigungscapacität verliert. Vergl. unten Schwefelkohlenstoff und gepaarte organische Säuren.

Schwefelsäure, SO_3. Selensäure. SeO_3.

Vorkommen. Freie Schwefelsäure findet sich in einigen Gewässern vulcanischen Ursprungs, sehr häufig an Basen gebunden. Selensäure nur Kunstproduct.

Bildung. Schwefelsäure erzeugt sich, wenn wässrige schweflige S. der Luft ausgesetzt ist, wenn schweflige S. und salpetrige S. mit Wasser in Berührung kommen ($SO_2 + NO_3 + 2\,HO = SO_3 + 2\,HO + NO_2$), schweflige S. mit Hyperoxyden ($PbO_2 + SO_2 = PbO\,.\,SO_3$) oder mit Chlor und Wasser ($SO_2 + HO + Cl = SO_3 + HCl$) in Wechselwirkung gesetzt wird, wenn schweflige S., Sauerstoff und Wasserdämpfe über Platinschwamm und mehrere Metalloxyde geleitet werden; durch Verpuffen von Schwefel mit salpeters. Salzen, durch Verwittern mancher Schwefelmetalle, durch Oxydation von Schwefelwasserstoff an der Luft.

Darstellung. Schwefelsäure erhält man *wasserfrei* durch Glühen von trocknem basischschwefels. Eisenoxyd, oder durch gelindes Erhitzen der rauchenden Schwefelsäure, oder wenn man ein trocknes Gemenge von 2 Vol. schwefliger Säure und 5 Vol. atmosphaerischer Luft über bis $+300^0$ erhitzten Platinschwamm leitet; das erste Hydrat durch Abkühlen rauchender Schwefelsäure, das zweite Hydrat durch Concentriren der englischen Schwefelsäure in Glas- oder Platingefässen. *Nordhäuser Vitriolöl, rauchende Schwefelsäure.* Eisenvitriol wird zunächst calcinirt (theilweise entwässert und höher oxydirt) und dann in steingutnen Cylindern der Weissglühhitze ausgesetzt.

In die Vorlage geht ein Gemenge des ersten und zweiten Hydrats der Schwefelsäure, zurück bleibt Eisenoxyd (*Colcothar, caput mortuum vitrioli*).

Englische Schwefelsäure: Stickstoffoxyd, atmosphaerische Luft, schweflige S. und Wasserdämpfe werden in grosse Behälter von Blei (Bleikammern) geleitet, deren Boden Wasser oder verdünnte Schwefels. bedeckt;

in diesen schlägt sich die gebildete Schwefelsäure nieder. Da die vorgeschlagene Flüssigkeit nicht vollkommen mit Schwefelsäure gesättigt werden darf, so wird die so erhaltene verdünnte Schwefelsäure noch durch Kochen in Blei- oder Platingefässen concentrirt. Von den meisten Beimengungen kann man die Säure noch durch Destillation und durch Erhitzen mit etwas schwefelsaurem Ammoniak reinigen.

Selensäure erhält man dadurch, dass ein selenigsaures Salz durch Zusammenschmelzen mit Salpeter in ein selens. Salz verwandelt, die Selensäure an Bleioxyd gebunden und von demselben durch Schwefelwasserstoff getrennt wird; auch bildet sich Selensäure, wenn man in eine Lösung von seleniger Säure so lange Chlor leitet, bis sie freies Chlor enthält, und dann das letztere durch Kochen austreibt.

Eigenschaften. Wasserfreie Schwefelsäure ist bei niederer Temperatur krystallinisch, asbest- oder eisartig, biegsam, knetbar, schmilzt über $+ 20^0$ und kocht bei 30^0, bildet ein farbloses Gas, dessen spec. Gewicht = 2,7694, mit Baryt, Kalk und Talkerde verbindet sie sich unter Feuererscheinung, mit wenig Wasser unter Explosion; aus der Luft Wasser anziehend bildet sie weisse Nebel, mit Schwefel braune, blaue und grüne Verbindungen, mit Iod eine grüne, krystallisirbare Verbindung. Erstes Hydrat $= 4\,SO_3 + 3\,HO$, blättrig, krystallinisch, verbreitet an der Luft weisse Nebel, indem es sich in das zweite Hydrat und wasserfreie Schwefelsäure zerlegt. Zweites Hydrat $= SO_3 . HO$ farblose Flüssigkeit, spec. Gew. 1,85, siedet bei $+ 326^0$, gefriert bei $- 34^0$. Drittes Hydrat $= SO_3 . 2\,HO$ bildet bei $+ 4^0$ grosse Krystalle, spec. Gew. 1,78, siedet bei $+ 224^0$. Viertes Hydrat $= SO_3 . 3\,HO$; bei seiner Bildung aus 6 Th. wasserfreier Schwefels. und 4 Th. Wasser findet die stärkste Verdichtung und Wärmeentwicklung statt, spec. Gew. = 1,622, verliert über 100^0 einen Theil seines Wassers. Diese wasserhaltigen Schwefelsäuren und die Selensäure (welche nur im wasserhaltigen Zustande bekannt ist) sind farb- und geruchlos, erhitzen sich beim Mischen mit Wasser, schmecken ätzend sauer, röthen Lakmus, zerstören alle organischen Substanzen, verkohlen sie und färben sich damit schwarz. Schwefelsäure lässt sich unverändert überdestilliren, Selensäure zersetzt sich bei $+ 290^0$ in selenige Säure und Sauerstoff; beide treiben die meisten Säuren aus ihren Verbindungen aus. Selensäure oxydirt die meisten Metalle und selbst Gold, nicht aber Platin.

Die schwefels. und selens. Salze sind einander isomorph; die Verbindungen dieser Säuren mit Metalloxyden werden durch Glühen meist zersetzt;

die neutralen und sauren Salze dieser Säuren sind in Wasser löslich, ausser den Baryt-, Strontian-, Kalk- und Bleisalzen; in Alkohol sind sie grösstentheils unlöslich.

Selbst aus den verdünntesten Lösungen werden beider Säuren Salze durch Barytsalze gefällt, die weissen Niederschläge sind nur in kochender Schwefelsäure löslich; ebenso verhalten sich Bleisalze dagegen; deren Niederschläge lösen sich aber auch in kochender Salpetersäure. Durch Schwefelwasserstoff oder schweflige S. werden weder Schwefelsäure, noch Selensäure verändert, Selensäure wird durch Kochen mit Salzsäure in selenige S. verwandelt ($SeO_3 + HCl = SeO_2 + HO + Cl$). Mit Salmiak erhitzt geben die selensauren Salze Selen aus; hierdurch lassen sie sich am besten von den schwefelsauren unterscheiden; beim Glühen mit Kohle verpuffen die selensauren Salze.

Wasserstoffsäuren.

Hydrothionige Säure, HS_5, eine Lösung von Fünffachschwefelkalium wird in Salzsäure getröpfelt, so dass jedoch die Flüssigkeit sauer bleibt. Oelartige, gelbliche Flüssigkeit von widerlichem Geruche, bleicht Lakmus, zersetzt sich leicht, entzündlich.

Hydrothionsäure, Wasserstoffsulphid, Schwefelwasserstoff, HS. Hydroselensäure, Wasserstoffselenid, Selenwasserstoff, HSe. Die erstere bildet sich oft bei der Fäulniss thierischer Substanzen, Selenwasserstoffsäure ist nur Kunstproduct; beide werden gewöhnlich erhalten, indem man Schwefeleisen oder Seleneisen durch Schwefel- oder Salzsäure zerlegt. Sie bilden farblose, coërcible, irrespirable Gase, röthen Lakmus, werden vom Wasser absorbirt, durch Sauerstoff allmählich, durch Chlor sogleich zersetzt; mit Metalloxyden bilden sie Wasser und Schwefel- oder Selenmetalle, die meist gefärbt sind (s. unten: allgemeine Betrachtungen über Metalle); entzündet verbrennen sie mit blasser Flamme. Schwefelwasserstoff vereinigt sich mit basischen Schwefelmetallen zu Verbindungen, welche den Oxydhydraten entsprechen und daher *Sulphhydrate* genannt worden sind. Schwefelwasserstoff bildet mit heissen Lösungen von Eisenoxydsalzen, mit saurem chromsaurem, mit brom- und iodsaurem Kali Schwefelsäure, jedoch nicht mit chlorsaurem und überchlorsaurem Kali. Schwefelwasserstoff riecht nach faulen Eiern, Selenwasserstoff dem ähnlich, aber zugleich stechend scharf, bewirkt Entzündung der Nasenschleimhaut.

Schwefelwasserstoffgas schiesst bei — 85° in Krystallen an; bei etwas erhöhter Temperatur schmelzen die Krystalle, und die Flüssigkeit verdunstet, ohne gleich der Kohlensäure den Rückstand durch Verdunstungskälte erstarren zu machen.

Schwefelkohlenstoff, *Schwefelalkohol*, CS_2, bildet sich, wenn Schwefeldämpfe mit glühenden Kohlen in Berührung kommen; man leitet

daher zu seiner Darstellung Schwefeldampf über glühende Kohlen, oder glüht Kohle mit Schwefelkies (FeS_2) und fängt die entwickelten Dämpfe in einer stark abgekühlten Vorlage auf. Dünnflüssig, stark lichtbrechend, siedet bei + 46°, ist nicht zum Gefrieren zu bringen, von durchdringend scharfem, rettigartigem Geruch, spec. Gew. = 1,272, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, leicht entzündlich, verbrennt mit blauer Flamme. Dieser Körper vereinigt sich mit basischen Sulphiden, wie die Kohlensäure mit basischen Oxyden; aus diesen Verbindungen wird durch Säuren die Kohlenschwefelwasserstoffsäure = CS_3H ausgetrieben, eine braune, ölige, leicht zersetzbare Flüssigkeit, welche mit Oxyden die *Sulphocarbonate* und Wasser bildet.

Nitroschwefelsäure = NSO_4 bildet sich beim Zusammentreffen von schwefliger Säure, Stickstoffoxyd und einem Alkali; sie kann nicht ohne Zersetzung von ihren Basen getrennt werden; man kennt nur die Alkalisalze dieser Säure; das nitroschwefelsaure Kali zerfällt beim Erhitzen in Stickstoffoxyd und schwefligsaures Kali, das Natron- und Ammoniaksalz dagegen in Stickstoffoxydul und ein schwefelsaures Salz; unlösliche Salze hat man nicht darstellen können, da sich die Säure des Alkalisalzes, mit Metallsalzen zusammengebracht, alsbald zersetzt.

Schwefel lässt sich mit Chlor in 5 Verbindungen erhalten, von denen jedoch 3 nur für sich darstellbar sind.

Schwefelchlorür. S_2Cl, entsteht, wenn Chlorgas in Schwefelblumen geleitet wird, oder wenn man 4 Th. Quecksilberchlorid oder 2 Th. Zinnchlorid mit 1 Th. Schwefel destillirt; gelbrothes, ölartiges Liquidum von widrigem Geruch und Geschmack, raucht an der Luft, spec. Gew. = 1,68, Siedepunkt = + 139°; zersetzt sich allmählich unter Wasser; löst eine grosse Menge Schwefel auf, so dass dieser sich krystallinisch daraus beim Erkalten wieder ausscheidet; auch Selen wird von ihm aufgelöst.

Schwefelchlorid, SCl, wird erhalten, wenn das Chlorür sehr lange mit Chlorgas in Berührung gelassen und die Masse in einer Atmosphaere von Chlorgas destillirt wird; dunkelrothe Flüssigkeit, spec. Gew. 1,62; kocht bei 64°, wird am Sonnenlichte zersetzt, ebenso bei + 50° oder in Wasser von gewöhnlicher Temperatur.

Schwefelsesquichlorür, S_4Cl_3 oder $S_2Cl + 2\,SCl$, wird aus dem Chlorid gewonnen, wenn dasselbe bei + 55° einem Strome trockner atmosphaerischer Luft ausgesetzt wird; rothes, widrig riechendes und schmeckendes Liquidum, siedet bei + 78°.

Schwefelsuperchlorür und Superchlorid können nur in Verbindung mit andern Körpern dargestellt werden.

Auch Brom und Iod lassen sich mit Schwefel verbinden. Das Schwefelsuperchlorid geht mit Schwefelsäure mehrere Verbindungen ein, wovon die eine Schwefelbiacichlorid, $SCl_3 + 2\,SO_3$, ist; es entsteht, wenn gleiche Volumina Chlorgas und schweflige Säure längere Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt werden; farblos, dünnflüssig, von erstickendem Geruche, siedet bei + 77°, zerfällt mit Wasser in 3 At. SO_3 und 3 At HCl unter Erhitzung; in Berührung mit Baryt oder Kalk wird es nur beim Erhitzen zersetzt ($SCl_3 . 2\,SO_3 + 6\,BaO = 3\,BaO . SO_3 + 3\,BaCl$).

Schwefelquinquacichlorid, $SCl_3 + 5\,SO_3$, entsteht, wenn Schwefelchlorid mit rauchender Schwefelsäure destillirt wird; ölartig, farblos, raucht an der Luft, von ganz eigenthümlichem Geruche, siedet bei + 145°, zersetzt sich in Wasser in $6\,SO_3 + 3\,HCl$; ebenso mit Baryt in Berührung gebracht. Auch eine Verbindung von $SCl_3 + 30\,SO_3$ ist beobachtet worden.

Schwefligsaures Kohlensuperchlorid, $CCl_2 + SO_2$, wird erhalten, wenn man Schwefelkohlenstoff mit Salzsäure und Braunstein in einer verschlossenen Flasche bei + 30° einige Tage stehen lässt und dann destillirt. Diamantglänzende, kleine rhombische Tafeln, oder sechsseitige Prismen, spec. Gewicht des Gases = 7,43, schmilzt bei 125° und siedet bei 170°.

Schwefligsaures Kohlenchlorid. $CCl . SO_2$, entsteht, wenn die alkoholische Lösung der vorigen Verbindung mit schwefliger Säure, Schwefelwasserstoff oder Zinnchlorür behandelt wird; da es in Wasser löslich ist und auch das Abdampfen nicht verträgt, kann es nicht isolirt werden.

Schwefelsaure schweflige Säure, $SO_2 . 2SO_3$, durch Zusammenbringen wasserfreier Schwefelsäure mit schwefliger Säure erzeugt, ist flüssig, riecht stark an der Luft, wird durch Wasser, sowie durch Basen in die nähern Bestandtheile zerlegt.

Schwefelsaures Stickstoffoxyd, $NO_2 . 2SO_3$, bildet sich beim Zusammentreten von schwefliger S. mit salpetriger S., wird dargestellt, wenn man trocknes Stickoxyd in Schwefelsäure von 1.85 spec. Gew. leitet; krystallinisch, farblos, hart, raucht nicht an der Luft, schmilzt, unverändert sublimirbar, löslich in wasserhaltiger Schwefelsäure; durch luftfreies Wasser wird es in Stickstoffoxyd und Schwefelsäurehydrat, durch lufthaltiges in salpetrige Säure und Schwefelsäurehydrat zerlegt.

Stickstoffsulphid; wenn mit Ammoniak gesättigtes Schwefelchlorid in kaltes Wasser eingetragen wird, so entsteht ein ziemlich gelbes Pulver, was man Schwefelstickstoff genannt, aber wahrscheinlich für ein Gemenge zu halten ist.

Oxalchloriddithionsäure, $C_2Cl_3 . S_2O_5$, Kohlenchloridunterschwefelsäure, wird gebildet, wenn schwefligsaures Kohlensuperchlorid ($CCl_2 . SO_2$) in Barythydrat bis zu dessen Sättigung aufgelöst wird; der Verdunstungsrückstand wird mit Alkohol extrahirt, und das nach Verdunstung des Alkohols zurückbleibende Barytsalz durch Schwefelsäure zerlegt; sie bildet kleine, farblose Prismen, geruchlos, zerfliesslich, schmilzt bei 130°, bei 160° zersetzt sie sich in Chlorkohlenoxyd, Salzsäure und schweflige Säure; zersetzt alle Salze flüchtiger unorganischer Säuren, wird durch Salpetersäure nicht zersetzt; die meisten Salze sind in Wasser und Alkohol löslich, und zersetzen sich in Chlormetalle, schweflige Säure und Chlorkohlenoxyd.

Wird in die genannte Säure ein Stück Zink gelegt, so bildet sich ohne Wasserstoffentwicklung Chlorzink und das Zinksalz einer neuen Säure, Formylsuperchlorürdithionsäure, $C_2HCl_2 . S_2O_5$; auch die Säure dieses Salzes ist krystallisirbar und hat stark saure Eigenschaften. Aus dieser hat man Elaylchlorürdithionsäure dargestellt, $C_2H_2Cl . S_2O_5$. Durch den electrischen Strom lässt sich endlich eine gepaarte Unterschwefelsäure aus dem Kalisalze einer der vorhergehenden Säuren mit folgender Zusammensetzung darstellen: $C_2H_3 . S_2O_5$.

Sulphazotige Säuren. Unter diesem Namen werden eine neue Art Säuren begriffen, welche entstehen, wenn zu einer Lösung von salpetrigsaurem Kali Aetzkali gesetzt und letzteres mit schwefligsaurem Gase gesättigt wird; beide Säuren verbinden sich in verschiedenen Proportionen und bilden dann Körper von folgender Zusammensetzung: Sulphazotsäure: $NO_3 . 4SO_2 + 3HO = S_4 NH_3 O_{14}$; Sulphazotige Säure: $NO_3 . 3SO_2 + 3HO = S_3 N H_3 O_{12}$; Sulphazinsäure: $S_2 H_3 NO_7$; Sulphazalsäure: $S_4 H N O_{12}$; Metasulphazilsäure: $C_6H_3NO_{20}$; Sulphamidsäure oder Dithionazotige Säure: $S_4 H_3 N O_{10}$.

Selen geht mit Schwefel 2 Verbindungen ein; seleniges Sulphid, SeS_2, schön gelb, in Alkalien löslich; Selensulphid, SeS_3, schwarz oder gelbroth, bleibt nach dem Schmelzen einige Zeit weich und elastisch, in Alkalien löslich.

Phosphor. *P.* Arsen. *As.*

Vorkommen. Phosphor meist oxydirt und an Kalk gebunden, sowie auch in einigen organischen Substanzen (Eiweiss, Hirnfett); Arsen nur im Mineralreiche, frei im gediegenen Arsen, ausserdem aber gebunden an Sauerstoff, Schwefel und Metalle.

Darstellung. Phosphor: kalkhaltige Phosphorsäure oder phosphorsaures Bleioxyd wird mit Kohle gemengt und ganz allmählich bis zum Weissglühen erhitzt, die entwickelten Dämpfe werden in Wasser aufgefangen, der gesammelte Phosphor unter Wasser umgeschmolzen, in Glasröhren gegossen und von den Unreinigkeiten getrennt. Arsen: Arsenikkies wird für sich geglüht, oder arsenige S. mit kohlensaurem Kali und Kohle ($FeAs + FeS_2 = 2FeS + As$ oder $AsO_3 + KO.CO_2 + 3C = KO.CO_2 + 3CO + As$), Arsen sublimirt sich.

Eigenschaften. Phosphor: bei gewöhnlicher Temperatur fest, von Wachsconsistenz, bei 0° und bei 33° spröde, krystallisirt in Rhombendodekaëdern, spec. Gew. des starren = 1,83, spec. Gew. des Dampfes = 4,58, spec. Wärme = 0,2, schmilzt bei 44,2°, siedet bei 290° (im sauerstofffreien Raume), durchscheinend und klar; unter Wasser weiss, am Lichte roth werdend (der durchscheinende, der weisse, der rothe und der schwarze Phosphor sind nur verschiedene allotropische Zustände desselben); er verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas, stösst an der Luft weisse, knoblauchartig riechende Dämpfe (phosphorige S.) aus, die im Dunkeln leuchten; er leuchtet jedoch auch im Dunkeln beim Verdunsten selbst im luftleeren Raume, in Stickstoffgas und in Wasserstoffgas; in Sauerstoffgas leuchtet er nur über + 24°; durch viele gasförmige Körper wird jedoch sein Leuchtvermögen bei der Verdunstung aufgehoben; geschmolzen und in Wasser gegossen erstarrt er sehr langsam; mit Alkohol und Aether geschüttelt kann er als weisses Pulver erhalten werden; durch schnelle Erkältung schmelzenden Phosphors wird er zuweilen schwarz, durch Umschmelzen wieder farblos; löst sich in Oelen, in Schwefelkohlenstoff, Chlorphosphor und Schwefelphosphor, auch in Alkohol und Aether; bis + 75° erhitzt entzündet er sich an der Luft und verbrennt mit blendender, weissgelber Flamme und dichtem, weissem Rauche (Phosphorsäure); durch Reiben wird er auch leicht entzündet.

Der rothe Phosphor bildet sich nicht blos am Lichte, sondern auch, wenn er einige Zeit einer Temperatur zwischen 240° und 250° ausgesetzt wird; er lässt sich zu corallrothen Stangen schmelzen, die jedoch sehr spröde und so entzündlich sind, dass sie, wenn man selbst bei 0° ein Stück davon abbricht, sich entzünden; durch Destillation geht der rothe Phosphor wieder in den farblosen über: in Schwefelkohlenstoff ist diese Modification unlöslich; ganz rein wird daher der rothe Phosphor erhalten, indem der oben erwähnte unreine Phosphor mit Schwefelkohlenstoff, dann mit Aetzkali von 1.3 spec. Gew., mit sehr verdünnter Schwefelsäure und endlich mit Wasser behandelt wird. Der reine rothe Phosphor ist nicht krystallinisch, scharlach- bis carminroth; unter Wasser erhitzt wird er violett; spec. Gew. bei 10° = 1,964 (während bei derselben Temperatur das des farblosen Phosphors = 1.83 ist), verändert sich an der Luft nicht; ausser in Schwefelkohlenstoff auch in Alkohol, Aether, Steinöl und Phosphorchlorür unlöslich, dagegen in geringer Menge löslich in Terpentinöl; er leuchtet im Dunkeln nicht, da er nicht verdampft. Von Aetzkalilösung wird er unter Entwicklung von nicht selbst entzündlichem Phosphorwasserstoff gelöst; der fein zertheilte Phosphor wird dabei allmählich braun und endlich schwarz; mit sauerstoffreichen Körpern zusammengerieben oxydirt er sich meistens ohne Explosion; er fällt kein Metall aus seiner Auflösung und wird durch Lösung von saurem chromsaurem Kali nicht oxydirt, Eigenschaften, welche der farblose Phosphor in hohem Grade besitzt.

Arsen: fest, stahl- oder bleigrau, metallglänzend, von blättrigem Bruch, spröd, leicht pulverisirbar, krystallisirt in Rhomboëdern, spec. Gew. =5,9, leitet Elektricität nicht, spec. Wärme = 0,0814, schmilzt nicht, verwandelt sich bei Dunkelrothgluth in grauweisse, knoblauchartig riechende Dämpfe, mit welchen sich einige Metalle unter Feuererscheinung verbinden; an der Luft verliert es seinen Metallglanz, indem es Sauerstoff anzieht (Suboxyd;) in Sauerstoff verbrennt es mit blassblauer Flamme zu arseniger S.

OXYDE.

Arsensuboxyd, AsO, bräunlichgraues Pulver, zersetzt sich an der Luft in freies Arsen und arsenige S.

Rothes Phosphoroxyd, P_2O, lässt sich in zwei Modificationen darstellen, in einer indifferenten und einer sauren; die erste bildet sich, wenn Phosphor unter Wasser geschmolzen und mit Sauerstoff in Berührung gebracht wird, die zweite, wenn flüssiger Schwefelphosphor trockner Luft ausgesetzt wird; zinnoberroth, geruch- und geschmacklos, schwer schmelzbar, erst in der Rothglühhitze sich entzündend, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Oelen, leuchtet nicht im Dunkeln, wird durch Glühen in verschlossenen Gefässen in Phosphor und Phosphorsäure verwandelt. Eine andere Modification des Phosphoroxyds, welche sich mit Wasser und Basen verbinden lässt, wird durch Eintragen von Phosphor in Phosphorchlorür erhalten, wobei sich unter Einwirkung der Luft und des Tageslichtes zunächst phosphorsaures Phosphoroxyd bildet; aus der wässrigen Lösung fällt beim Erwärmen bis + 80° das Phosphoroxydhydrat als gelbes Pulver nieder ($P_2O + 2HO$); es ist in Wasser ein wenig löslich, röthet Lakmus schwach, im Sonnenlichte zersetzt es sich, mit Alkalien bildet es schwarze, unlösliche Verbindungen: bei + 300° geht es in die indifferente Modification über. Was man gewöhnlich Phosphoroxyd nennt, scheint rother Phosphor zu sein.

Unterphosphorige Säure, PO, wird durch Kochen von Barytlösung oder von andern Alkalien mit Phosphor erzeugt; den unterphosphorigs. Baryt zersetzt man zu ihrer Darstellung mit Schwefelsäure ($4P + 3BaO + 3HO = 3BaO.PO + H_3P$). Farblose Flüssigkeit von scharfem Geschmack, röthet Lakmus, kann nicht ohne Wasser bestehen, zersetzt sich beim Erhitzen ($2PO + 3HO = PO_5 + H_3P$), reducirt die Oxyde der edeln Metalle, bildet mit den übrigen Sauerstoffbasen, ausser Bleioxyd, in Wasser und zum grossen Theil in Alkohol lösliche Salze, die beim Glühen unter Entwicklung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff zersetzt werden ($2BaO.PO + 3HO = (BaO)_2.bPO_5 + H_3P$).

Phosphorige Säure, PO_3, erhält man wasserfrei, wenn Phosphor bei geringem Luftzutritt erhitzt wird, wasserhaltig, wenn Phosphorchlorür mit Wasser erwärmt wird ($PCl_3 + 3HO = 3HCl + PO_3$). Wasserfrei bildet sie ein weisses Mehl von Knoblauchgeruch und stechendem Geschmacke, im sauerstofffreien Raume sublimirbar, an der Luft entzündlich, bildet mit Wasser ein krystallinisches Hydrat, löst sich leicht in Wasser auf, röthet Lakmus, oxydirt sich leicht zu Phosphorsäure, reducirt die Oxyde der edeln Metalle, zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser ($4PO_3 + 3HO = 3PO_5 + H_3P$).

Die phosphorigsauern Salze sind in Wasser unlöslich, ausser den Alkalisalzen, werden beim Erhitzen in phosphorsaure Salze verwandelt, die wasserhaltigen entwickeln dabei Wasserstoff oder Phosphorwasserstoff.

Phosphatige Säure ist ein durch langsame Oxydation des Phosphors (in einzelnen Glasröhren) gebildetes Gemenge von phosphoriger Säure und Phosphorsäure.

Arsenige Säure, AsO_3, findet sich natürlich als *Arsenblüthe*, wird im Grossen unter dem Namen *weisser Arsenik*, *Giftmehl*, *Hüttenrauch*, durch Rösten arsenhaltiger Erze in Oefen mit eigenthümlichen Rauchfängen bereitet, in welchen sich die arsenige S. condensirt; die so gewonnene pulverförmige Säure wird durch Sublimiren in cylindrischen, eisernen Gefässen in compactem Zustande erhalten.

Glasartige, spröde, durchscheinende Masse, die allmählich, indem sie aus dem amorphen Zustand in den krystallinischen übergeht, milchweiss und undurchsichtig wird, oder weisses krystallinisches Mehl, Oktaëder und Tetraëder, zuweilen auch sechsseitige, biegsame Nadeln, von scharfem, hintennach süsslichem Geschmacke, sehr giftig, geruchlos, ohne Zersetzung sublimirbar, löst sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser; spec. Gewicht der glasartigen = 3,7385, der krystallisirten = 3,695, die letztere ist in Wasser etwas löslicher, als die erstere; die glasartige röthet Lakmus; die porzellanartige bläuet sehr schwach das geröthete Lakmus; in verdünn-

ter, kochender Salzsäure gelöst leuchtet die glasige Säure im Dunkeln während des Herauskrystallisirens sehr stark; dies thut jedoch die milchweiss gewordene nicht. Wird grob gepulverte glasartige Säure mit Ammoniak übergossen, so erhitzt sich die Masse etwas, ohne dass sich Ammoniak mit der Säure verbindet; die glasartige Modification ist dadurch nur in die milchweisse, krystallinische übergegangen. Durch phosphorige Säure wird die arsenige Säure reducirt, nicht aber durch schweflige Säure.

Die arsenigsauren Salze sind noch nie deutlich krystallisirt erhalten worden; sie werden durch heftiges Glühen unter Entwicklung von etwas Arsen in arsensaure Salze verwandelt; beim Glühen mit Kohle und Borsäure oder kohlensaurem Alkali entwickeln sie Knoblauchgeruch und setzen in einer Glasröhre einen stahlgrauen Metallring an, welcher nach innen zu krystallinisch erscheint und, ohne zu schmelzen, höher sublimirt werden kann; in Wasser sind sie unlöslich ausser den arsenigsauren Alkalien; letztere bräunen im neutralen Zustande Curcumaepigment. Aus ihren Auflösungen bewirkt salpetersaures Silberoxyd einen gelben, in Salpetersäure und in Essigsäure, sowie in Aetzammoniak leicht löslichen Niederschlag; eine Lösung freier arseniger S. wird durch jenes Reagens blassgelb gefärbt; Bleisalze erzeugen in den Lösungen arsenigsaurer Salze weisse, in Salpetersäure leicht lösliche Fällungen; Barytsalze verursachen nur in neutralen oder alkalischen Lösungen eine Fällung von arsenigsaurem Baryt; Schwefelwasserstoff färbt die Lösung freier arseniger S. nur gelb, aus den sauren Lösungen der Salze bringt er einen gelben, in Alkalien und Schwefellebern leicht löslichen Niederschlag hervor. Freie arsenige S. wird noch aus sehr verdünnten Auflösungen durch Kalkwasser gefällt. Aus Gemengen mit organischen Substanzen weist man die arsenige Säure am besten auf folgende Weise nach: die verdächtige Substanz wird mit Salzsäure und etwas chlorsaurem Kali ausgekocht, aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff Schwefelarsenik gefällt und dieses mit kohlensaurem Natron und Cyankalium in einem Strome von Kohlensäuregas reducirt, oder nach Abscheidung des Schwefels im Marsh'schen Apparat geprüft.

Phosphorsäure. PO_5. Arsensäure. AsO_5.

Vorkommen. Phosphorsäure; an verschiedene Basen gebunden im Mineralreiche, an Kalk vorzüglich in den Knochen, an Talkerde in den Saamen der Gräser, höchst selten frei im thierischen und pflanzlichen Organismus. Arsensäure im Mineralreiche, gebunden.

Darstellung. Phosphorsäure: wasserfrei durch Verbrennen von Phosphor in Sauerstoff; wasserhaltig durch Kochen von Phosphor in Salpetersäure, Fällen mit essigs. Bleioxyd und Zersetzen des phosphors. Bleioxyds mit Schwefelsäure und Alkohol, Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit und Glühen; kalkhaltig gewinnt man sie durch unmittelbare Zersetzung der Knochenerde mit Schwefelsäure, Zusatz von Alkohol, Abdampfen und Erhitzen, bis alle Schwefelsäure ausgetrieben ist. Aus dieser letztern, die neben freier Phosphorsäure noch phosphorsaure Talkerde enthält, lässt sich

talkerdefreie Phosphorsäure erhalten, wenn man die geglühte Phosphorsäure in Wasser wieder auflöst, die Lösung verdunstet und den Rückstand ½ Stunde lang bei 316° erhält; hierbei trübt sich die Säure von ausgeschiedenem metaphosphorsaurem Talkerde-Natron; da dieses nun in Wasser unlöslich ist, so erhält man durch Auflösen in Wasser eine völlig reine Phosphorsäure.

Die Erklärung der letztern Bereitungsweise der Phosphorsäure aus Knochenerde ist aus Folgendem ersichtlich: Knochenerde besteht aus phosphorsaurem Kalk, phosphorsaurer Talkerde, kohlensaurem Kalk, kohlensaurem Natron und Chlornatrium; bei Behandlung derselben mit Schwefelsäure würde man nach dem Abdampfen der vom schwefelsauren Kalk abfiltrirten Flüssigkeit nur sauren phosphorsauren Kalk nebst eingemengten Talkerde- und Natronsalzen erhalten; Zusatz von Alkohol und wiederholte Anwendung von Schwefelsäure fällen dagegen den Kalk vollständig aus, und man hat in Lösung Phosphorsäure, schwefelsaures Talkerde-Natron und freie Schwefelsäure; durch Abdampfen und Glühen solcher Phosphorsäure entweicht die freie und gebundene Schwefelsäure, und zurück bleibt eine mit phosphorsaurem Talkerde-Natron verunreinigte Phosphorsäure; durch Erhitzen auf 316° wird jenes Salz in metaphosphorsaures Talkerde-Natron verwandelt $= 3\,MgO\,.\,PO_5 + NaO\,.\,PO_5$; dieses Salz ist in Wasser unlöslich.

Arsensäure wird durch Kochen von 1 Th. arseniger S. mit 12 Th. Salpeters. und 1 Th. Salzs., Abdampfen und gelindes Glühen im Platintiegel erhalten.

Eigenschaften. Wasserfreie Phosphorsäure; weisse, schwer schmelzbare und schwer zu verflüchtigende Flocken; wasserfreie Arsensäure: milchweisse, feste Masse, beim Schmelzen durchsichtig werdend; beide Säuren ziehen aus der Luft Wasser an, zerfliessen und können bei einer gewissen Concentration krystallisirte Hydrate bilden; sie sind geruchlos, von saurem Geschmack (Arsensäure äusserst giftig), in Wasser und Alkohol löslich, röthen Lakmus; im wasserhaltigen Zustande, gelind geschmolzen bilden sie glasartige Massen, nur in der stärksten Glühhitze wird die Phosphorsäure verflüchtigt, Arsensäure aber zersetzt ($AsO_5 = AsO_3 + 2\,O$); auf trocknem Wege treiben sie die stärksten Säuren aus ihren Verbindungen aus (selbst Kieselsäure zum Theil).

Beide Säuren bilden mit Basen drei Reihen von Salzen, nämlich mit 1 Atom, 2 Atomen und 3 Atomen Basis; phosphorsaure und arsensaure Salze sind einander isomorph; durch Glühhitze werden sie nicht zersetzt.

Arsensaure Salze mit Kohle und Borsäure geglüht, geben Knoblauchgeruch und den oben beschriebenen Metallring, was bei phosphorsauren Salzen nicht der Fall ist.

Beider Säuren Salze sind in Wasser unlöslich, ausser den Alkalisalzen und den sauren Salzen.

Die phosphorsauren Salze werden aus ihren Lösungen durch salpetersaures Silberoxyd gelb oder weiss, die arsensauren aber chocoladenbraun gefällt; von essigsaurem Bleioxyd werden sie, wie die phosphorsauren, weiss, praecipitirt; das gefällte phosphorsaure Bleioxyd zeichnet sich aber dadurch vor allen andern aus, dass es, vor dem Löthrohre erhitzt, schmilzt und eine gelbgrüne Kugel bildet, welche nach dem Erstarren Krystallfacetten auf ihrer Oberfläche zeigt; Barytsalze fällen beide Säuren nur aus neutralen oder alkalischen Lösungen. Zur Entdeckung geringer Mengen Phosphorsäure, welche andern Mineralstoffen beigemengt sind, kann man sich einer stark angesäuerten Lösung von molybdaensaurem Ammoniak bedienen, welche bei Gegenwart von Phosphorsäure gelb gefällt wird. Erwärmen und Zusatz von Essigsäure befördert die Fällung — Arsensäure darf nicht zugegen sein. Arsensaure Salze werden bei Gegenwart einer freien Säure von Schwefelwasserstoff gelb gefällt, phosphorsaure Salze werden dadurch nicht verändert; die arsensauren Salze werden in ihren Lösungen durch schweflige Säure in arsenigsaure verwandelt und können dann an den Reactionen der arsenigen Säure leichter, z. B. durch Schwefelwasserstoff, erkannt werden.

Man hat 3 Modificationen von Phosphorsäure unterschieden, die sich durch Folgendes unterscheiden: Metaphosphorsäure, *a* Phosphorsäure, $PO_5\,HO$ wird durch anhaltendes Rothglühen der gewöhnlichen wasserhaltigen Phosphorsäure erzeugt; farbloses Glas, ihre Lösung coagulirt Eiweiss, geht allmählich in die 2. und 3. Modification über; sie bildet Salze mit 1 At. Basis; dieselben trocknen zu weissen, klebrigen Massen ein; Silbersalze geben damit weisse, gummiartige Niederschläge; durch Barytsalze werden sie selbst aus sauren Lösungen gefällt. Paraphosphorsäure, Pyrophosphorsäure, *b* Phosphorsäure. $PO_5 \,.\, 2\,HO$, bildet sich beim Erhitzen der dritten Modification bis + 212°; zäher Syrup, coagulirt Eiweiss nicht, bildet Salze mit 2 At Basis, welche mit Silbersalzen weisse, erdige Niederschläge geben. Die Lösungen der meisten Erd- und Metallsalze werden durch paraphosphorsaures Kali oder Natron gefällt, lösen sich aber im Ueberschuss des phosphorsauren Alkalis wieder auf und bilden damit Doppelsalze, die man entweder als Verbindungen von 1 Aequ. Phosphors. mit zwei verschiedenen Basen oder als Verbindungen zweier besonderer phosphorsaurer Salze betrachten kann, z. B. das paraphosphorsaure Kupferoxyd-Natron lässt sich ebensowohl durch $NaO \,.\, CuO \,.\, PO_5 + 6\,HO$ als durch $(NaO)_2 \,.\, PO_5 + (CuO)_2 \,.\, PO_5 + 12\,HO$ bezeichnen. Gewöhnliche Phosphorsäure, *c* Phosphorsäure bildet das oben erwähnte krystallisirbare Hydrat, $PO_5 + 3\,HO$, coagulirt Eiweiss nicht, giebt Salze mit 3 Atomen Basis; in den Alkaliverbindungen kann 1 At. Basis durch 1 At. Wasser vertreten werden; schlägt Silbersalze ganz nieder. Die *c* phosphorsauren Salze unterscheiden sich von den *a* phosphorsauren in ihren Lösungen dadurch, dass sie mit etwas Essigsäure Eiweiss nicht coaguliren, während dies die letztern thun. Die Lösungen der meisten Erd- und Metallsalze werden durch *c* phosphorsaure Alkalien gefällt, im Ueberschuss derselben aber nicht wieder aufgelöst.

Die Metaphosphorsäure und Paraphosphorsäure werden in ihren wässrigen Lösungen in gewöhnliche Phosphorsäure durch Erwärmen umgewandelt.

Die Untersuchungen über die verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure und deren Sättigungsvermögen sind noch keineswegs abgeschlossen; ja es lassen sich von der Metaphosphorsäure selbst wieder 3 verschiedene Modificationen unterscheiden, indem die eine mit Natron eine glasartige, Lakmus nicht röthende, sehr leicht lösliche Verbindung giebt, die sogar an der Luft zerfliesst; die andre dagegen giebt mit Natron eine in Wasser etwas lösliche Verbindung und bildet mit andern Basen Salze, die sämmtlich mehrere Atome Krystallwasser enthalten; eine dritte giebt mit allen Basen unlösliche und wasserfreie

Salze. Ausser diesen Phosphorsäuren hat man aber auch noch Salze zweier andrer Phosphorsäuren gefunden, in denen 4 Aequ. PO_5 mit 6 At. Basis oder 5 Aequ. mit 6 At. verbunden sind; so dass man folgende arithmetische Reihe verschieden basischer Phosphorsäuren erhält: gewöhnliche phosphorsaure Salze, sogen. dreibasische $= 6\,MO + 2\,PO_5$, pyrophosphorsaure $6\,MO + 3\,PO_5$, sesquiphosphorsaure $6\,MO + 4\,PO_5$, $^5/_6$ phosphorsaure $6\,MO + 5\,PO_5$, metaphosphorsaure $6\,MO + 6\,PO_5$. Die Metaphosphorsäure selbst scheint, mehrern neuern Untersuchungen nach, polymere Modificationen zu bilden; man hat deren 4 unterscheiden zu können geglaubt, von denen z. B. eine nur durch Glühen mit Kupferoxyd, eine andre durch Glühen mit Blei-, Wismuth- oder Cadmiumoxyd entsteht; man hat daher eine Monometaphosphorsäure $= HO\,.\,PO_5$, eine Dimetaphosphorsäure $2\,HO + 2\,PO_5$, Trimetaphosphorsäure $3\,HO + 3\,PO_5$, und Tetrametaphosphorsäure $4\,HO + 4\,PO_5$ unterschieden.

Verbindungen mit andern Elementen.

Phosphorwasserstoff, $H_3\,P$. Selbstentzündlicher Phosphorwasserstoff bildet sich durch Erwärmen von Phosphor mit ätzenden Alkalien (s. unterphosphorige S.), der nicht selbstentzündliche durch Erhitzen von unterphosphoriger oder phosphoriger S. mit Wasser; durch eine Spur salpetrige Säure wird das nichtentzündliche entzündlich, der einzige Unterschied beider Körper liegt in ihrer Entzündlichkeit; beide sind farblose Gase, von fauligem Geruch, irrespirabel, spec. Gew. = 1,165, von Wasser etwas absorbirbar, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, werden durch Glühen in Phosphor und Wasserstoff zerlegt, verbinden sich nicht mit Basen, wohl aber mit einigen flüchtigen Chlormetallen, wie Zinnchlorid u. dgl. Die Verbindung mit Zinnchlorid wird durch *Wasser* unter Entwicklung von *nichtselbstentzündlichem*, von *Ammoniak* unter Entwicklung von *selbstentzündlichem* Phosphorwasserstoff zerlegt. Die leichte Entzündbarkeit des einen Gases wird einer Beimengung von flüssigem Phosphorwasserstoff $H_2\,P$ zugeschrieben. Kupfer- und Quecksilberoxydsalze werden allein durch Phosphorwasserstoff als Phosphormetalle gefällt. Mit Iod- und Bromwasserstoff bildet es krystallinische Verbindungen ($HI + H_3P$), ähnlich dem Ammoniak.

Flüssiger Phosphorwasserstoff, H_2P, wird erhalten, wenn Phosphorcalcium mit Wasser bis 60° erhitzt und das entweichende Phosphorwasserstoffgas durch eine Vorrichtung geleitet wird, in welcher es bis — 15 bis 20° (durch Eis und Kochsalz) abgekühlt werden kann; so condensirt sich der fragliche Körper; dieser ist ein farbloses, durchsichtiges Liquidum, stark lichtbrechend, siedet erst bei + 30° bis 40°; an der Luft entzündet er sich und macht brennbare Gase, ihnen beigemischt, entzündlich, wird

durch directes Sonnenlicht in nichtselbstentzündlichen Phosphorwasserstoff und Phosphorhydrür zerlegt: $5 H_2P = HP_2 + 3 H_3P$.

Bringt man Phosphorkalium unter Wasser oder leitet man in Phosphorwasserstoffgas ein Gemenge von Kohlensäure mit etwas Chlorgas oder übergiesst man Phosphorcalcium mit concentrirter Salzsäure, so bildet sich *fester Phosphorwasserstoff, Phosphorhydrür*, HP_2; er fällt als geschmackloses, gelbes Pulver nieder, leuchtet nicht im Dunkeln, entzündet sich erst bei + 100°, unlöslich in Wasser und Alkohol; mit Salpetersäure befeuchtet, entzündet er sich; zerfällt bei der trocknen Destillation in Phosphor und gasigen Phosphorwasserstoff; Lösungen von Silber- und Kupfersalzen werden dadurch reducirt.

Arsenwasserstoff, $H_3 As$, bildet sich stets, sobald Wasserstoff *in statu nascenti* mit irgend einer Arsenverbindung, ausser Schwefelarsen, in Berührung kommt; bereitet wird er durch Uebergiessen einer aus gleichen Theilen Zink und Arsen bestehenden Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure (im Marsh'schen Apparat). Farbloses Gas, durch Druck oder durch — 40° condensirbar, spec. Gew. = 2,695, von widerlichem Geruch, wirkt eingeathmet in kleinster Menge äusserst giftig, wird vom Wasser wenig absorbirt, ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben, entzündet verbrennt es mit bläulichweisser Flamme; *wird durch Glühen in Arsen und Wasserstoff zerlegt.* Leitet man das Gas über erhitztes Kupferoxyd, so bildet sich Wasser und weisses Arsenikkupfer, welches beim Glühen mit Soda den deutlichsten Arsengeruch entwickelt. Aus den Lösungen der unedlen Metalle, die mit Säuren Wasserstoff nicht entwickeln können, schlägt der Arsenwasserstoff regulinisches Metall nieder, und Arsen fällt gleichzeitig aus; in denen der edlen Metalle oxydirt sich Arsen zu arseniger Säure, und nur das Metall fällt nieder. Sehr empfindlich ist die Reaction auf salpetersaures Silberoxyd, dessen Lösung durch die geringsten Mengen unter Ausscheidung violetten Silbers getrübt wird.

Dieses Gas wird bei 0° und 9 Atmosphaeren Druck oder bei — 60° tropfbarflüssig, wird aber bei — 100° noch nicht fest.

Phosphorstickstoff, PN_2; wird Phosphorsuperchlorürammoniak in einer Atmosphaere von Kohlensäure erhitzt, so bildet sich ein weisses, lockres, geruch- und geschmackloses Pulver, welches feuerbeständig ist und selbst beim Glühen an der Luft sich nur langsam oxydirt; in Wasser, Alkohol, Aether, Salpetersäure und ätzenden Alkalien unlöslich; mit Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, ätzenden Alkalien oder Salpeter geglüht, wird er zersetzt.

Sogenanntes Phosphamid wird erhalten durch Sättigen des Phosphorsuperchlorids mit Ammoniak, Ausziehen mit Wasser, Kali und Salpetersäure, weisses Pulver, entwickelt beim Glühen Ammoniak und hinterlässt

Biphosphamid, ein graues, indifferentes, sehr beständiges Pulver, das selbst von Chlor, Iod oder Schwefel nicht angegriffen wird; besteht aus Phosphor, Stickstoff und Sauerstoff; das Phosphamid enthält auch Wasserstoff.

Chlorphosphorstickstoff, $N_2 P_3 Cl_5$, entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorsuperchlorid, durch trockne Destillation; wasserhelle

Prismen; verwandelt sich in weingeistiger Lösung durch Kali in Phosphorstickstoffsäure, $NP_2 O_5$.

Phosphor sowie Arsen verbindet sich mit den Gasen von *Chlor*, *Brom* und *Jod* unter Feuererscheinung.

Phosphorsuperchlorid, PCl_5, durch unmittelbare Vereinigung der Elemente oder aus Superchlorür und Chlorgas erhalten; schneeweiss, krystallinisch, unter 100^0 sublimirbar, schmilzt nur unter verstärktem Druck, entzündlich, durch Wasser wird es vollkommen in $PO_5 + 5\,HCl$ zersetzt. Dieser Körper geht mit schwefliger Säure Verbindungen in mehreren Verhältnissen ein; $PCl_5 . 2\,SO_2$ entsteht, wenn trocknes schwefligsaures Gas über Phosphorchlorid geleitet wird; wasserhelle, sehr hygroskopische Flüssigkeit, bricht das Licht stärker, als Schwefelkohlenstoff. spec. Gew. bei $+ 14^0 = 1,667$, siedet bei 100^0; zerlegt sich im Wasser in schweflige Säure, Phosphorsäure und Salzsäure. Leitet man durch diese Verbindung schweflige Säure, so bildet sich $PCl_5 . 3\,SO_2$, eine der vorigen ähnliche Flüssigkeit von geringerem specifischem Gewicht und Lichtbrechungsvermögen.

Phosphorsuperchlorür, PCl_3. entsteht, wenn Phosphordampf über erhitztes Calomel geleitet, oder wenn Phosphor dampf mit Chlorgas destillirt wird; dünnflüssig. farblos, rauchend. spec. Gew. $= 1,45$. siedet bei 78^0, entzündlich, wird durch Wasser in $PO_3 + 3\,HCl$ zersetzt; löst Phosphor; von porösen Körpern aufgesogen entzündet es sich.

Arsenchlorür, $AsCl_3$. durch Destillation von arseniger Säure mit conc. Salzsäure erhalten. scheidet sich wasserfrei aus dem Destillat aus; gelbliche Flüssigkeit, spec. Gew. 2,176; siedet bei 132^0. Es bildet und verflüchtigt sich immer beim Kochen von Salzsäure mit Stoffen, welche arsenige Säure enthalten.

Iodphosphor, PI_2 und PI_3, wird erhalten durch unmittelbare Vereinigung in den entsprechenden Verhältnissen oder unter Vermittlung des Schwefelkohlenstoffs, aus welchem die Verbindungen bei starker Abkühlung krystallisiren; roth, giebt mit Wasser Iodwasserstoffsäure.

Mit *Schwefel* lässt sich Phosphor fast in jedem Verhältnisse zusammenschmelzen; unter $+ 100^0$ entsteht je nach der Quantität des Phosphors Phosphorsupersulphuret, unterphosphoriges Sulphid oder Phosphorsulphid, im letztern Falle gleichzeitig Feuererscheinung und Explosion.

Phosphorsulphuret, P_2S, durch Zusammenschmelzen in ausgekochtem Wasser unter $+ 100^0$ erhalten, ist ein wasserhelles, schwerflüssiges Liquidum, unter 0^0 in Nadeln krystallisirend, raucht an der Luft, entzündet sich, wenn es in einen porösen Körper eindringt; vereinigt sich mit Schwefelbasen.

Eine andere Modification desselben Sulphurets entsteht, wenn Phosphorsulphuret mit kohlensaurem Natron erhitzt wird; es bildet ein tiefzinnoberrothes Pulver; durch Destillation wird es in die vorige flüssige Modification umgewandelt.

Unterphosphoriges Sulphid, PS, wird durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Phosphor in dem Verhältnisse von 16,0 : 31,4 unter $+ 100^0$ erhalten; es ist flüssig, klar, blassgelb, erstarrt tiefer unter 0^0, als das vorhergehende Sulphuret. zu Nadeln, raucht an der Luft. entzündet sich leicht.

Eine andre Modification dieses Sulphids erhält man, wenn die vorige mit porösem Schwefelmangan in einer Wasserstoffgasatmosphaere erhitzt wird; es bildet eine gelbgrüne Verbindung ($MnS + PS$), welche, durch Salzsäure zersetzt, das unterphosphorige Sulphid als brandgelbes Pulver zurücklässt; dieses entzündet sich erst bei $+ 80^0$; es lässt sich destilliren, verwandelt sich aber dabei in die flüssige Modification.

Phosphoriges Sulphid, PS_3, wird durch Sublimation eines Atoms unterphosphorigen Sulphids mit 2 At. Schwefel erhalten; es ist amorph, blassgelb;

in feuchter Luft oxydirt es sich schnell, raucht nicht und leuchtet nicht im Dunkeln, löst sich leicht in ätzenden Alkalien, aus denen es durch Säuren gefällt wird.

Phosphorsulphid, PS_5, wird durch Sublimation eines Atoms rothen, unterphosphorigen Sulphids mit 4 At. Schwefel erhalten; prismatische, gestreifte Krystalle, blassgelb, durchsichtig; löst sich in Alkalien, wird aber dadurch vollkommen zersetzt, vereinigt sich wie die vorhergehenden mit starken Schwefelbasen zu Schwefelsalzen.

Arsen geht mit Schwefel 5 bestimmte Verbindungen ein = As_6S, AsS_2, AsS_3, AsS_5 ud AsS_9, von denen folgende die wichtigsten sind:

Rothes Schwefelarsen. *Realgar*, AsS_2, findet sich zum Theil in der Natur, wird durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit überschüssigem Arsen oder arseniger S. bereitet, oder durch Destillation von Schwefelkies mit Arsenkies. Schiefe, rhombische Säulen, gewöhnlich rubinrothe, glasige, wenig durchscheinende Masse von muschlichem Bruch, leicht schmelzbar, geschmacklos, unlöslich in Wasser und Säuren, entzündlich.

Gelbes Schwefelarsen, *Rauschgelb*, *Auripigment*, *Operment*, AsS_3, findet sich in der Natur und wird künstlich durch Fällung der arsenigen S. mit Schwefelwasserstoff oder durch Sublimiren von arseniger S. mit Schwefel erhalten. Krystallinisch-blättrige Masse oder amorphes Pulver, citronengelb, schmelzbar, ohne Zersetzung sublimirbar, in Wasser und Säuren unlöslich, löslich in ätzenden Alkalien, verbrennt mit blauer Flamme, geht mit Schwefelbasen Verbindungen ein.

Bor. *B.* Kiesel. *Silicium. Si.*

Vorkommen. Beide Körper kommen nur an Sauerstoff gebunden vor.

Darstellung. Fluorborkalium oder Fluorkieselkalium werden mit Kalium geglüht ($KFl . BFl_3 + 3 K = 4 KFl + B$ und $3 KFl . 2 SiFl_3 + 6 K = 9 KFl + 2 Si$).

Eigenschaften. Bor ist ein dunkelbraunes Pulver mit einem Stich in's Grüne; Kiesel ist ein dunkelbraunrothes Pulver; beide sind ohne Metallglanz, leiten Elektricität nicht, sind schwerer, als Vitriolöl, in gewöhnlicher Glühhitze nur etwas zusammensinternd und feuerbeständig, ohne Geruch und Geschmack, in Wasser und Alkohol unlöslich; Bor wird von Salpetersäure oxydirt, Silicium nicht; Bor bis 300° erhitzt entzündet sich und verbrennt unter Funkensprühen; frisch bereitetes Silicium ver-

brennt sehr leicht; durch Glühen nehmen beide einen andern allotropischen Zustand an, sie schrumpfen zusammen, werden dichter, schwerer und verlieren ihre Entzündlichkeit; das Silicium wird auch nicht durch Säuren, ausser Flusssäure mit Salpetersäure gemengt, oxydirt oder aufgelöst. Nur durch eine galvanische Batterie von 600 Bunsenschen Elementen können beide Stoffe geschmolzen und zum Theil auch verflüchtigt werden. Das Bor ist leichter schmelzbar und flüchtiger, als das Silicium; beide sind geschmolzen schwarz, mattglasglänzend, der Bruch körnig; Silicium ritzt Glas, Bor ist viel weniger hart.

OXYDE.

Borsäure, BO_3, findet sich fossil im *Sassolin*, an Kratern von Vulcanen, in einigen Seen und Mineralwässern aufgelöst, im *Tinkal* an Natron gebunden, auch an Talkerde und andre Basen gebunden im Mineralreich. Man erhält sie, indem man 1 Th. Borax ($NaO, 2BO_3 + 10HO$) in 4 Th. kochendem Wasser auflöst und concentrirte Salzsäure zusetzt; die beim Erkalten sich ausscheidende Borsäure wird öfter in Weingeist umkrystallisirt und dann geglüht.

Harte, glasige, farblose Masse, zieht aus der Luft Wasser an, wird weiss und zerfällt, schmelzbar, verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen und bei heftiger Glühhitze; aus kochenden wässrigen Lösungen scheidet sie sich beim Erkalten als Hydrat ($BO_3 + 3HO$) in weissen, perlmutterglänzenden Schuppen aus, diese verwittern an der Luft, die Hälfte ihres Wassers verlierend; die wässrige Lösung färbt Lakmus weinroth, bräunt das Pigment der Curcuma; der Alkoholflamme ertheilt sie eine grüne Farbe. Borsäure hat auf nassem Wege geringe Verwandtschaft zu Basen, treibt jedoch beim Glühen die stärksten flüchtigen Säuren aus ihren Verbindungen aus.

Sie bildet mit Basen Salze, in welchem sich der Sauerstoff der Basen zu dem der Säure = 1 : 3, 1 : 4, 1 : 6, 1 : 9, 1 : 12, 1 : 18, 2 : 3 und 2 : 9 verhalten kann; durch Glühen werden sie nicht zersetzt; in Wasser sind sie schwer löslich oder unlöslich, ausser den Alkalisalzen; letztere reagiren alkalisch.

Aus ihren Lösungen in Wasser oder Salpetersäure werden die borsauren Salze durch Bleisalze weiss gefällt, durch Silberlösung anfänglich weiss, dann braun; Barytsalze bewirken nur in neutralen Lösungen eine Fällung. Man erkennt die borsauren Salze hauptsächlich daran, dass sie, mit Schwefelsäure und Al-

kohol übergossen, die Flamme des letztern grün färben. Die Verbindungen der Erden und Metalloxyde mit Borsäure werden sowohl wie die mit Phosphorsäure, arseniger Säure, Arsensäure und Flusssäure aus ihren Lösungen durch Alkalien *in Substanz gefällt*, d. h. durch Zusatz eines ätzenden oder kohlensauren Alkalis zur Lösung eines solchen Salzes wird die fragliche Säure von der Base nicht (wenigstens nicht vollständig) getrennt, sondern das vorher in Auflösung befindliche Salz wird durch Zusatz eines Alkalis unverändert (als basisches Salz) niedergeschlagen.

Kieselsäure, SiO_3, findet sich am reinsten im *Quarz* (Bergkrystall), im Opal, Eisenamianth, Tabasheer, macht in Verbindung mit Basen einen der häufigsten Bestandtheile der Erdrinde aus; kommt auch aufgelöst in Mineralwässern vor; künstlich erhält man sie durch Glühen von 1 Th. Quarzpulver mit 4 Th. kohlensaurem Kali oder Natron ($2\,SiO_3 + 3\,KO.CO_2 = (KO)_3.(SiO_3)_2 + 3\,CO_2$), Behandeln des gelösten Salzes mit Salzsäure, Abdampfen der erhaltenen Flüssigkeit und Auslaugen des erhitzten Rückstandes mit Wasser; oder bei Darstellung der Kieselfluorwasserstoffsäure.

Die natürlich vorkommende Säure krystallisirt in sechsseitigen Säulen mit sechsseitiger Zuspitzung; die künstliche, geglühte *a* Kieselsäure ist ein weisses, zwischen den Zähnen knirschendes Pulver, ohne Geruch und Geschmack, spec. Gewicht = 2,66, nur im Knallgasgebläse schmelzbar, wobei sie sich in Fäden ziehen lässt, schwer zu verflüchtigen; mit Wasserdämpfen verflüchtigt sie sich etwas, in Wasser und Säuren unlöslich, ohne Reaction; in ätzenden Alkalien löst sie sich beim Kochen allmählich auf; aus dieser Lösung wird sie durch Säuren zum grossen Theil als Hydrat in Form einer farblosen Gallerte wieder ausgefällt, ein Theil, *b* Kieselsäure, bleibt in der Lösung; das Hydrat kommt auf den Azoren als *Michaëlit* = $SiO_3.HO$ vor. Die letztere Modification der Kieselsäure bildet sich bei der Zersetzung von Schwefelsilicium oder Fluorsilicium in Wasser; sie bleibt in Wasser gelöst, ohne Reaction, bildet beim Abdampfen eine ganz amorphe Gallerte. Durch Säuren wird die lösliche Modification beim Kochen in die unlösliche, durch Alkalien die letztere in die erstere verwandelt; sie treibt auf nassem Wege die Kohlensäure nicht aus ihren Verbindungen aus, beim Glühen jedoch selbst die Schwefelsäure.

Künstlich wird ein Kieselsäurehydrat, $2\,SiO_3 + 3\,HO$, krystallinisch erhalten, wenn man Kieselsäureaether an der Luft stehen lässt; es ist hart wie Quarz und zeigt dessen Bruchflächen; die gallertartige Kieselsäure ist getrocknet $2\,SiO_3 + HO$.

Die kieselsauren Salze werden durch Glühen nicht zersetzt, sind sämmtlich in Wasser unlöslich, ausser den basischen Verbindungen mit

Alkalien. Die künstlich bereiteten, sowie mehrere natürlich vorkommende Silicate, z. B. sämmtliche Zeolithe, welche *b* Kieselsäure enthalten, werden durch Säuren zerlegt; die meisten der natürlich vorkommenden und einige künstlich bereitete und geglühte werden von Säuren nicht angegriffen.

Man verwandelt im Allgemeinen die Salze der *a* Kieselsäure in Salze der *b* Kieselsäure durch Glühen mit starken Basen oder deren Carbonaten, Nitraten oder Oxalaten, welche im Glühen zersetzt werden.

Die Granaten werden, da sie *a* Kieselsäure enthalten, nicht durch Salzsäure zerlegt, wohl aber, wenn sie vorher geglüht worden sind, wobei *a* Kieselsäure in *b* umgewandelt worden ist.

Um in den Silicaten die Kieselsäure zu finden, schmelzt man sie mit kohlensaurem Kali oder Natron zusammen und trennt die Säure von dem gebildeten kieselsauren Alkali durch Zusatz einer stärkern Säure. Die Kieselsäure und ihre Salze kann man daran erkennen, dass sie, vor dem Löthrohre mit Soda zusammengeschmolzen, eine farblose Glasperle geben, und mit Phosphorsalz geschmolzen ein Kieselskelett hinterlassen.

Bor und Kiesel lassen sich unmittelbar mit Schwefel, Chlor und Brom verbinden. Fluorbor (BFl_3) und Fluorkiesel ($SiFl_3$) entstehen durch Einwirkung der Flusssäure auf die entsprechenden Sauerstoffverbindungen und bilden farblose Gase, die vom Wasser absorbirt werden und sich damit theilweise zerlegen ($4\,BFl_3 + 3\,HO = 3\,HFl\,.\,3\,BFl_3 + BO_3$ und $3\,SiFl_3 + 3\,HO = 3\,HFl + 2\,SiFl_3 + SiO_3$). Bor- und Kieselfluorwasserstoffsäure sind farblose Flüssigkeiten von ätzendem Geschmack, saurem Geruch, röthen Lakmus, bilden mit Basen Wasser und Bor- oder Kieselfluormetalle (z. B. $KFl\,.\,BFl_3$ und $3\,KFl\,.\,2\,SiFl_3$).

Bei der Zerlegung des Borfluorids durch Wasser bildet sich auch ohne Abscheidung von Borsäure eine Säure, welche $= BO_3 + 3\,HFl$ zusammengesetzt ist.

Die *Borsäure* lässt sich künstlich nicht mit der *Kieselsäure* verbinden, doch kommen zwei Fossilien vor, in welchen die Borsäure als Base mit der Kieselsäure verbunden angenommen werden muss, nämlich der *Datholit* $= 2\,(3\,CaO)\,.\,SiO_3 + (3\,BO_3)\,.\,(2\,SiO_3) + 3\,HO$ und der *Botryolith* $= (3\,CaO)\,.\,SiO_3 + (3\,BO_3)\,.\,(2\,SiO_3) + 6\,HO$, im *Axinit* $= 2\,[(3\,CaO\,.\,MgO) + 2\,(Al_2O_3\,.\,Fe_2O_3\,.\,Mn_2O_3)\,SiO_3] + BO_3\,.\,SiO_3$.

Bor und Kiesel lassen sich endlich auch mit Stickstoff verbinden. Durch Glühen eines Gemenges von 7 Theilen wasserfreier Borsäure, 58 Theilen Cyanquecksilber und 5 Theilen Schwefel oder eines Gemenges von 1 Theil vollkommen entwässertem Borax mit 2 Theilen getrocknetem Salmiak erhält man reinen Borstickstoff, N B, als ein weisses, feuerbeständiges, sehr lockres Pulver, verbrennt vor dem Löthrohr mit grüner Flamme, unlöslich in Wasser, zersetzt sich durch Kalihydrat in Borsäure und Ammoniak. Erhitzt man den Borstickstoff mit leicht reducirbaren Metallen, so entwickelt er Stickstoffoxyd und salpetrige Säure; mit Wasser im verschlossenen Raume auf 200⁰ erhitzt verwandelt er sich in Ammoniak und Borsäure; Schwefelsäure wirkt nur sehr langsam zersetzend ein; eine bemerkenswerthe Eigenschaft dieses Körpers ist, dass er mit trocknem kohlensaurem Kali erhitzt sich gerade in borsaures und cyansaures Kali verwandelt ($NB + 2\,KO\,.\,CO_2 = KO\,.\,C_2NO + KO\,.\,BO_3$).

ALLGEMEINE BETRACHTUNGEN ÜBER DIE METALLE.

Eine streng logische Begriffsbestimmung des Wortes **Metall** lässt sich nicht geben, da von den diesen Körpern meist beigelegten Eigenschaften nicht eine einzige allen Metallen ohne Ausnahme zukommt, da mehrere dieser Eigenschaften auch nichtmetallischen Körpern angehören, da mit einem Worte auch hier die Natur ihrem Grundsatze treu bleibt, die verschiedenartigsten Classen und Ordnungen durch Mittelglieder, durch die leisesten Uebergänge zu verbinden, so dass, wie in vorliegendem Falle, nicht entschieden werden kann, wo die Classe der Nichtmetalle aufhört und die der Metalle ihren Anfang nimmt.

Die Elemente, die nach allgemeiner Uebereinkunft zu den Metallen gezählt werden, sind ausser dem Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur **feste** Körper, die jedoch meistens bei mehr oder minder hohen Temperaturen in den tropfbarflüssigen Zustand übergehen.

Kalium und Natrium **schmelzen** schon unter der Siedehitze des Wassers; zwischen 200° und 430° schmelzen Zink, Kadmium, Blei, Wismuth, Antimon und Zinn; über 1000° (Daniell) schmelzen erst Kupfer, Silber und Gold; strengflüssige (nur in anhaltendem Ofenfeuer schmelzbare) Metalle sind: Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt u. a.; Platin, Palladium, Molybdaen, Chrom schmelzen erst im Sauerstoffgebläse, Iridium nicht einmal im Deflagrator oder im Focus des Hohlspiegels; Eisen, Palladium und Platin erweichen vor dem Schmelzen und können daher *geschweisst*, d. h. aus zwei Stücken ohne Hülfe eines leichter schmelzbaren Metallgemisches, *Lothes*, mit einander durch Glühen verbunden werden.

Ebenso verschieden sind die Metalle rücksichtlich ihrer **Flüchtigkeit**.

Quecksilber verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur; bei gewöhnlichem Ofenfeuer leicht zu verflüchtigen sind ausser Quecksilber: Kalium, Natrium,

Zink, Kadmium und Tellur; die meisten Metalle sind für die gewöhnlich anzuwendenden Hitzegrade feuerbeständig.

Viele Metalle sind krystallisirbar.

Die geschmolzenen Metalle nehmen beim Erkalten meist krystallinische Textur an; bei Zersetzung mancher Metallsalze durch Galvanismus scheiden sich die entsprechenden Metalle am negativen Pole in deutlichen Krystallen aus; mehrere Metalle hat man in der Natur krystallisirt gefunden; die Krystallform der meisten gehört dem regulären Systeme (Würfel, Oktaëder) an.

Dehnbar sind die meisten Metalle, jedoch in verschiedenem Grade.

Am dehnbarsten sind: Gold, Silber, Kupfer, Platin, Eisen; in Platten auswalzen, aber nicht gut in Drähte ziehen lassen sich Blei und Zinn; Wismuth, Antimon, und die elektronegativen Metalle sind spröde, man nannte sie daher früher *Halbmetalle.* Zink wird durch Erwärmen bis 100° sehr dehnbar, bei 150° und höher sehr spröde.

Die Mehrzahl der Metalle ist weich, durch Härte zeichnet sich Wolfram aus (dieses ritzt Stahl).

Man nahm früher an, ein Metall müsse wenigstens sechsmal schwerer als Wasser sein; allein die Metalle der alkalischen Erden sind nur 2- bis 3mal schwerer, ja die der Alkalien sogar leichter, als Wasser [die schwersten Metalle sind Platin (21,4), Gold (19,3) und Wolfram (17,2)]. Durch Hämmern werden die Metalle meistens dichter (specifisch schwerer).

Als wesentliche Eigenschaft der Metalle nahm man längere Zeit auch die Undurchsichtigkeit an; allein es giebt Metalle, die, wo nicht durchsichtig, doch durchscheinend sind; beide Begriffe sind nur graduell, nicht wesentlich verschieden.

Ein Goldblättchen von $1/2000$ Zoll Dicke lässt grüne Lichtstrahlen durchdringen.

Auch hat man den Metallen einen eigenthümlichen Glanz zugeschrieben; jedem Metalle sollte wenigstens ein solcher ertheilt werden können. (Platin, Stahl und Silber sollen nach Leslie den stärksten Metallglanz besitzen.) Abgesehen davon, dass mehrere nichtmetallische Elemente, wie Selen, Iod, Arsen, sowie einige künstliche und natürliche Schwefelverbindungen (Musivgold, SnS_2, Schwefelkies, FeS_2) mit metallischem Glanze begabt sind, so hat man durchaus noch nicht allen Metallen einen solchen Glanz vollkommen ertheilen können.

Metallglanz ist eine zufällige Eigenschaft solcher Körper, die mit grosser Dichtheit und Undurchsichtigkeit auch eine glatte Oberfläche verbinden; daher auch die dichteren Kohlearten meist metallglänzend sind.

Als charakteristische Eigenschaft der Metalle hat man ihr Leitungsvermögen für Wärme und Elektricität hervorgehoben; indessen mag auch dieses zum Theil mit von dem Aggregatzustande abhängen.

In pulverförmiger Gestalt leiten wohl die meisten Metalle Elektricität und Wärme schlecht; daher leiten die Metalle, welche man noch nicht vollkommen geschmolzen hat, Elektricität nicht, wie Aluminium, Beryllium, Zirkonium, Cer, Tellur und Tantal. Die besten Leiter für beide Imponderabilien sind Kupfer, Silber und Gold. In ihrer Leitungsfähigkeit für Elektricität nehmen die dehnbaren Metalle folgende Ordnung ein: Silber, Kupfer, Gold, Kadmium, (Messing,) Palladium, Eisen, Platin, Zinn, Nickel, Blei, (Neusilber). Magnetismus annehmen können ausser Eisen blos Kobalt, Nickel und Mangan.

Kein Metall kann wahrhaft aufgelöst werden, ohne dass es nicht eine chemische Verbindung mit dem Lösungsmittel oder einem Theile desselben einginge; selbst in den Amalgamen und schmelzenden Metallgemischen finden wir chemische Verbindungen mit dem überflüssigen Metalle mechanisch gemengt, wohl nie aber wahre Auflösungen.

Die Metalle verbinden sich nicht nur sämmtlich mit Sauerstoff, sondern sie gehen auch, den Oxyden meist analoge, Verbindungen mit Chlor, Brom, Iod, Fluor, Schwefel und Selen ein, einige auch mit Kohlenstoff, Phosphor und Arsen; die Verbindungen der Metalle unter sich nennt man *Legirungen*, die mit Quecksilber *Amalgame*.

OXYDE.

Die Mehrzahl der Metalle kommt in der Natur bereits oxydirt vor; nur die edlen Metalle findet man nie mit Sauerstoff verbunden. Die Verwandtschaft der Metalle zum Sauerstoff ist so gross, dass sich die meisten derselben unmittelbar, wenigstens bei erhöhter Temperatur, mit demselben (oft unter Feuererscheinung) verbinden können (ausser den edlen Metallen). Indessen haben die genauesten Versuche gelehrt, dass alle Metalle und selbst Kalium und Natrium in absolut trockner und von Kohlensäure freier Luft sich nicht oxydiren.

Durch Galvanismus, d. h. durch Berührung zweier heterogener Metalle wird in der Regel die Verwandtschaft des einen zum Sauerstoff so verstärkt, dass dieses sich wenigstens viel schneller oxydirt, als ohnedem geschehen würde.

Wasser und Kohlensäure dienen oft dem Sauerstoff als Vermittler, um ihn mit Metallen zu verbinden (nur so geschieht die Oxydation des Eisens, Bleis und Kupfers an der Luft oder im Wasser). Verschiedene Metalle oxydiren sich in dem Wasser bei verschiedenen Temperaturen; die Metalle der Alkalien und alkalischen Erden schon bei gewöhnlicher Temperatur; in siedendem Wasser die Metalle der Erden, Cer, Mangan, Uran und Titan; in der

Glühhitze aus Wasserdampf endlich die positiven schweren Metalle: Eisen, Nickel, Kobalt, Zink, Kadmium und die meisten elektronegativen Metalle: Zinn, Antimon, Tellur, Tantal, Wolfram, Molybdän, Vanadin und Chrom. Das Wasser wird aber unter den unedlen Metallen gar nicht zersetzt durch Blei, Wismuth, Kupfer, Osmium.

Viele Metalle, welche bei höherer Temperatur Sauerstoff aus dem Wasser sich anzueignen im Stande sind, können auch bei gewöhnlicher Temperatur durch Vermittlung einer starken Säure (Schwefelsäure, Selensäure, Unterschwefelsäure, Ueberchlorsäure, Essigsäure, Weinsäure) das Wasser zersetzen. Hierher gehören die Metalle der Erden ausser Zirkonium und die genannten elektropositiven schweren Metalle. Ebendieselben Metalle pflegt Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung aufzulösen.

Möge man annehmen, es bilde sich ein Chlormetall ($Fe + HCl = FeCl + H$) oder ein salzsaures Salz ($Fe + HO + HCl = FeO + HCl + H$), so erhält man aus der Auflösung das Metalloxyd, wie aus einem Sauerstoffsalze, durch Fällung mittelst eines Alkalis.

Diejenigen Metalle, welche von Salzsäure nicht angegriffen werden, z. B. Blei und Kupfer, werden von Salzsäure sehr leicht aufgelöst (vermöge eines hydroelektrischen Processes), wenn man diese Metalle mit Platindraht umwindet oder durch Zusatz von Platinchlorid Platinmetall auf ihnen niederschlägt.

Durch Schwefelsäure werden einige Metalle (Kupfer, Quecksilber, Silber) beim Erhitzen auch unter Entwicklung von schwefliger S. oxydirt ($Hg + 2SO_3 = HgO . SO_3 + SO_2$).

Blei, Zinn und Wismuth werden nur vom zweiten Hydrat der Schwefelsäure ($SO_3 . HO$) angegriffen.

Bei weitem die meisten Metalle werden von Salpetersäure unter Entwicklung von Stickstoffoxyd oxydirt und aufgelöst ($3Pb + 4NO_5 = 3PbO . NO_5 + NO_2$).

Nur Palladium entwickelt salpetrige S. bei der Behandlung mit Salpetersäure; Eisen, Zinn und Zink zersetzen bei ihrer Oxydation die Salpetersäure, wenn sie verdünnt ist, in Stickstoffoxydul, welches *in statu nascenti* mit Wasser zugleich salpetersaures Ammoniumoxyd erzeugt ($2NO + 4HO = H_4NO . NO_5$). Von Salpetersäure oxydirt, aber nicht aufgelöst werden; Zinn und Antimon. Gar nicht oxydirt werden von Salpetersäure: Tantal und die edlen Metalle ausser Silber, Palladium und Quecksilber.

In Königswasser werden die meisten Metalle zu Chlormetallen aufgelöst ($Pt + 2HCl + NO_5 = NO_3 + 2HO + PtCl_2$) und sind aus dieser Lösung durch Alkalien als Oxyde fällbar.

Wenige werden von Königswasser angegriffen: Zirkon und Chrom; gar nicht Tantal, Iridium und Rhodium.

Sehr leicht entziehen die Metalle auch folgenden Säuren den Sauerstoff: Untersalpetersäure, unterchlorige Säure, Chlorsäure, Bromsäure, Iodsäure, Selensäure. Eines der kräftigsten Lösungsmittel und demnach auch Oxydationsmittel ist ein Gemenge von Flusssäure und Salpetersäure.

Hierdurch werden alle Metalle angegriffen, ausser Iridium und Rhodium.

Auf trocknem Wege, d. h. durch Zusammenschmelzen mit salpetersauren, chlorsauren, doppeltschwefelsauren oder ätzenden Alkalien können die meisten Metalle, insbesondere die elektronegativen, leicht oxydirt werden. Wasserstoffhyperoxyd verwandelt viele Oxyde unedler Metalle in Hyperoxyde.

Beim Zusammenschmelzen mit ätzenden Alkalien oxydiren sich die Metalle entweder durch den Sauerstoff des Wassers im Alkali oder durch den Sauerstoff, den das Alkali unter Abgabe von Wasser aus der Luft aufgenommen hat, um sich in Hyperoxyd zu verwandeln. Das Metall kann hierbei als Hyperoxyd erhalten werden, welches oft krystallisirt erscheint, nachdem mit Wasser das Alkali extrahirt worden ist.

Eigenschaften der Metalloxyde.

Die meisten Metalle gehen mehr als eine Verbindung mit Sauerstoff ein; die niedern Oxydationsstufen sind meist starke Basen, ihre höhern bilden Hyperoxyde oder Säuren; daher können sich die Oxyde verschiedener Metalle zu wahren Salzen verbinden, ja man kennt sogar Verbindungen einer Säure und einer Base von gleichem Radical ($WO_2 . WO_3$; $Cr_2O_3 . 3CrO_3$). Die Oxyde der Metalle sind zum grössten Theil in Wasser unlöslich, ausser denen der elektropositivsten Metalle; sehr viele verbinden sich chemisch mit Wasser zu Hydraten, als welche sie meist aus ihren Lösungen durch Alkalien praecipitirt werden; manche Oxyde (die Alkalien) halten das Wasser so fest gebunden, dass sie es selbst beim stärksten Glühen nicht abgeben; andere verlieren es schon beim Kochen (Kupferoxydhydrat) und an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur; die Oxyde der edlen Metalle bilden meist keine Hydrate. Im Allgemeinen pflegen die Hydrate von lichterer Farbe zu sein als ihre Oxyde in wasserfreiem Zustande.

Mit Säuren bilden die basischen Metalloxyde Salze, deren Löslichkeit (ausser bei den Alkalien) von der respectiven Säure abhängt. Mit Salpetersäure, Chlorsäure, Unterschwefelsäure, unterschwefliger und unterphosphoriger Säure, geben sie fast alle in Wasser lösliche Salze. Es lässt

sich ziemlich allgemein die Regel annehmen, dass diejenigen Salze, welche, aus der Luft Wasser anziehend, zerfliessen, auch in Alkohol löslich sind (ausser kohlens. Kali).

Mit Kohlensäure verbinden sich nicht: Alaunerde, Zirkonerde, Ceroxyd, Eisenoxyd, Antimonoxyd und die Oxyde der meisten edlen und elektronegativen Metalle.

Die Metalloxyde werden ihres Sauerstoffs beraubt durch folgende Mittel:

Glühhitze reducirt die Oxyde aller edlen Metalle (d. h. Silber, Palladium, Rhodium, Iridium, Platin, Gold), sowie auch die des Quecksilbers und Nickels, obgleich gerade diese letztern durch weniger hohe Wärmegrade sich mit Sauerstoff verbinden lassen.

Im Kreise der Volta'schen Säule werden selbst die Metalle, welche den Sauerstoff am festesten gebunden halten, desselben beraubt. (Nebenumstände sind es, welche die Desoxydation der Alaunerde und des Ceroxyds durch Galvanismus verhindern). Selbst das Licht und insbesondere der blaue Farbstrahl desselben reduciren einige Oxyde edler Metalle (Gold, Silber).

Die meisten Metalloxyde bedürfen zur Reduction eines Körpers, welcher entweder an sich mehr Verwandtschaft zum Sauerstoff hat oder wenigstens bei Anwendung von Wärme mehr Verwandtschaft zu demselben erlangt. Am gewöhnlichsten bedient man sich zu dem Behufe im Grossen und Kleinen der Kohle, welche, dem Oxyd den Sauerstoff entziehend, sich in Kohlenoxyd verwandelt. Viele Metalle, welche leicht in der Hitze schmelzen, können durch blosse Anwendung von Kohle reducirt werden; dagegen ist es bei strengflüssigen Metallen durchaus nothwendig, ein sogenanntes Flussmittel hinzuzufügen.

Dies ist ein solcher Körper, der, in der Hitze leicht schmelzend, die durch Kohle reducirten Metalltheilchen nicht nur einhüllt und sie so vor erneuerter Oxydation schützt, sondern ihnen auch eine leichte Beweglichkeit gestattet, so dass sie sich auf dem Boden des Schmelzgefässes ansammeln und aneinander haftend, einen grössern Metallklumpen, sogenannten Metallkönig (*Regulus*) bilden.

Im Kleinen bedient man sich als Flussmittels des Borax, der Soda und der Pottasche, im Grossen des Glases, Sandsteins oder Quarzes mit Flussspath gemengt, oder des mit Quarz gemengten Kalksteins. Im Grossen gewähren die Flussmittel noch den Vortheil, dass sie das Metall verhindern, sich beim Schmelzen mit dem das Erz begleitenden Muttergestein zu vereinigen (zu *verschlacken*); das gebrauchte Flussmittel bildet alsdann mit den das Erz begleitenden Massen die sogenannte *Schlacke*. Die meisten Metalle werden durch Kohle noch vor ihrem Schmelzpunkte reducirt; das auf diese Weise ausgeschiedene Metall enthält oft chemisch gebundenen Kohlenstoff.

Im Kleinen lassen sich viele Oxyde dadurch desoxydiren, dass man sie erhitzt und dann einem Strome Wasserstoff aussetzt.

Durch Wasserstoff lassen sich nicht reduciren die Oxyde des Cers, Tantals, Titans, Chroms und aller Metalle, welche zum Sauerstoff mehr Verwandtschaft, als Eisen, haben.

Organische Substanzen, z. B. Mehl, Fett, Oel, Harz, setzt man häufig bei Reduction der Metalle der Kohle zu.

Diese Körper hüllen nämlich, in der Hitze schmelzend, das Oxyd besser ein, bringen den Kohlenstaub in nähere Berührung mit dem Oxyde und führen ihm den Wasserstoff in condensirtem Zustande und *in statu nascenti* zu.

Durch die elektropositivsten Elemente, die Radicale der Alkalien, lässt sich den meisten Oxyden der Sauerstoff entreissen; jedoch zieht man es vor, besonders bei den Erden, dieselben erst in Chloride zu verwandeln und dann durch Kalium zu reduciren. Die Alkalien (KO, NaO) können dagegen bei anhaltender Weissglühhitze durch Eisen desoxydirt werden.

Die durch Kohlenoxyd reducirbaren Metalloxyde kann man auch dadurch vom Sauerstoff trennen, dass man sie an Sauerkleesäure bindet und glüht ($CoO . C_2O_3 = 2 CO_2 + Co$). Die Oxyde der edlen Metalle werden aus ihren Auflösungen durch Sauerkleesäure und Ameisensäure regulinisch gefällt ($C_2HO_3 + PtO_2 = HO + 2 CO_2 + Pt$).

Durch einen elektrochemischen Process kann ein Metalloxyd aus seiner Auflösung durch ein andres elektropositiveres Metall reducirt werden.

Die Metalle werden ungefähr in folgender Reihe, das eine stets durch alle nächstfolgenden niedergeschlagen: Platin, Gold, Silber, Quecksilber, Wismuth, Kupfer, Zinn, Blei, Kadmium, Eisen, Zink. Diese Reduction findet aber nicht nur aus sauren Lösungen statt, sondern auch aus alkalischen, ja bei manchen noch viel leichter, z. B. bei Zinn und Wolfram nicht nur auf nassem, sondern auch auf trocknem Wege.

Die Oxyde der edlen Metalle werden auch durch Oxydulsalze, durch phosphorige S., durch Wasserstoffhyperoxyd ihres Sauerstoffs beraubt.

Verbindungen mit Wasserstoff kennt man bis jetzt unter den Metallen nur zwei mit Sicherheit, nämlich Antimon- und Tellurwasserstoff; beide sind gasförmig, kommen in der Natur nicht gebildet vor.

Das Wasserstoffkalium (Thénard) und der Kaliumwasserstoff (Sementini) sind noch problematische Verbindungen.

Kohlenstoffmetalle finden sich nicht gebildet in der Natur, erzeugen sich aber häufig bei Reduction mehrerer Metalloxyde durch Kohle oder von Metallsalzen, deren Säure der organischen Natur angehört; Verbindungen von Kohlenstoff mit Metallen in bestimmten Proportionen erhält man

durch Glühen einiger Cyanmetalle ($FeC_2N = N + FeC_2$), am besten aber durch Glühen von Schwefelcyanmetallen ($Fe + NC_2S_2 = N + CS_2 + FeC$). Die meisten kohlenstoffhaltigen Metalle haben noch Metallglanz, sind nur spröder, manche leichter schmelzbar (Gusseisen) geworden.

Mit Stickstoff können die meisten Metalle verbunden werden, wenn über die Oxyde derselben trocknes Ammoniakgas bei einer erhöhten Temperatur geleitet wird, die jedoch nicht so hoch ist, dass das gebildete Stickstoffmetall dadurch wieder zersetzt wird. Die meisten Stickstoffmetalle bestehen aus 1 At. Stickstoff und 3 At. Metall ($H_3N + 3\,HgO = 3\,HO + Hg_3N$). Bei höhern Temperaturen zersetzen sich die Stickstoffmetalle und zwar häufig unter Feuererscheinung und Explosion; manche vertragen jedoch starke Glühhitze und zersetzen sich nur, wenn sie in Chlorgas oder mit Kalihydrat oder mit leicht reducirbaren Metallen geglüht werden, dann aber auch unter Explosion. Durch Säuren werden sie in ein Oxydsalz und ein Ammoniaksalz zerlegt ($Hg_3N + 4\,SO_3 + 4\,HO = 3\,HgO.\,SO_3 + H_4NO.\,SO_3$). Einige dieser Stickstoffmetalle, z. B. das Stickstoffquecksilber, vereinigen sich mit dem Chlorid desselben Metalls, andre auch mit dem Cyanid, z. B. Stickstofftitan, und noch andre mit dem Amid, z. B. Stickstoffwolfram.

Chlormetalle, Chloride. In der Natur kommen sie ausser Chlornatrium nur selten vor. Mit Chlor lassen sich die meisten Metalle weit leichter verbinden, als mit Sauerstoff.

Antimon und Wismuth entzünden sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in Chlorgas; viele andre verbinden sich beim Erwärmen unmittelbar damit, sei es, dass man einen Strom von Chlorgas über sie hinwegleitet, sei es, dass sie in Königswasser eingetragen werden.

Viele Metalle treiben sogar den Wasserstoff aus der Salzsäure aus, um sich mit dem Chlor zu verbinden (über die hierher gehörigen Metalle s. Oxydationsmethoden). Viele Chloride, besonders die flüchtigen, stellt man auch so dar, dass man das fragliche Metall mit Quecksilberchlorid erhitzt ($Sn + 2\,HgCl = 2\,Hg + SnCl_2$). Die Chloride werden bei niedern Hitzegraden, wenigstens bei abgehaltenem Luftzutritt, nicht zersetzt, ausser den Verbindungen des Chlors mit Gold, Platin und ähnlichen.

Unzersetzt verflüchtigt werden in der Hitze viele Chloride, vorzüglich das Chlorür und Chlorid des Quecksilbers und die den Sauerstoffsäuren analog zusammengesetzten (elektronegativen) Chloride.

Die Chloride können sich unter einander, analog den Oxyden, zu Chlorosalzen vereinigen; diese Verbindungen sind aber noch wenig untersucht. Manche Chloride lassen sich auch mit Salzsäure verbinden (saure

salzsaure Salze); einige vereinigen sich auch mit den ihnen entsprechenden Oxyden (Oxychloride, basische Chlormetallle, z. B. PbCl . 2 PbO; $CrCl_3 . 2 CrO_3$). [S. Chlorwasserstoffsäure.]

Brom und Iod können sich ebenfalls mit den meisten Metallen unter Feuererscheinung verbinden; ihre Verwandtschaft zu den Metallen ist jedoch etwas schwächer, als die des Chlors. Ihre Verbindungen sind in jeder Hinsicht den Chloriden analog. In der Natur kommen sie nur spärlich vor. Ein Gleiches gilt von den Fluoriden.

Schwefelmetalle, Sulphurete, kommen sehr häufig in der Natur vor; die meisten schweren, unedlen Metalle findet man an Schwefel gebunden.

Man hat sie daher in *Kiese* und *Blenden* einzutheilen versucht, je nachdem sie Metallglanz zeigen oder desselben entbehren (durchscheinend sind).

Künstlich erhält man Schwefelmetalle: durch unmittelbare Vereinigung des Metalls mit Schwefeldampf oder schmelzendem Schwefel; oft findet hierbei Licht- und Wärmeentwicklung statt.

Mangan, Zink und Gold lassen sich indess nicht unmittelbar mit dem Schwefel verbinden.

Durch Erhitzen der Metalloxyde mit Schwefel bildet sich in der Regel neben einem unterschwefligsauren, schwefligsauren oder schwefelsauren Salze ein Schwefelmetall.

Einige Oxyde geben mit Schwefel nur Oxysulphurete, wie die des Mangans, Kobalts und Nickels. Chrom, Cer, Uran lassen sich auf solche Weise gar nicht mit Schwefel verbinden, wenn nicht dem zu erhitzenden Gemenge noch ein Alkali zugesetzt wird.

Die Verbindungen der Schwefelsäure mit Alkalien und Erden werden durch Glühen mit Kohle in Schwefelmetalle verwandelt ($BaO . SO_3 + 4 C = 4 CO + BaS$).

Durch Wasserstoffgas werden viele schwefelsaure Salze in Oxysulphurete verwandelt, unter Entwicklung von Wasser und schwefliger Säure, z. B. schwefelsaures Manganoxydul, Kobaltoxyd, Zinkoxyd.

Die meisten schweren Metalle werden aus ihren Auflösungen durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalien als Schwefelmetalle gefällt.

Die Erden, sowie Cer, Chrom, Titan und Tantal werden aus ihren Lösungen durch Schwefelalkalien zwar auch gefällt, aber als Hydrate (Schwefelwasserstoff entweicht, das Alkali raubt dem Oxyde die Säure).

Diejenigen Metalle, welche auf keine von den angeführten Methoden geschwefelt werden können, vermag man noch dadurch mit Schwefel zu ver-

binden, dass man über ihre erhitzten Oxyde Dämpfe von Schwefelkohlenstoff ($TiO_2 + CS_2 = CO_2 + TiS_2$) oder über die Chloride Schwefelwasserstoff leitet. Solche Metalle sind ausser Titan: Chrom, Tantal, Uran, Cer, Lanthan.

Die Schwefelmetalle sind künstlich meist schwer in Krystallen zu erhalten, während die in der Natur vorkommenden fast ohne Ausnahme sehr deutliche Krystalle bilden. Sie sind meist von dunkler Farbe, schwarz oder schwarzbraun; farblos sind nur die niedrigsten Schweflungsstufen der Alkalien, die höhern sind gelb.

Die künstlich bereiteten Schwefelmetalle sind oft ganz andrer Farbe, als die natürlich vorkommenden.

In Wasser sind nur löslich die Verbindungen des Schwefels mit den Radicalen der Alkalien und alkalischen Erden; die niedern Schweflungsstufen der erstern sind daraus krystallisirbar; die löslichen Schwefelmetalle (*Schwefellebern*) werden feucht an der Luft, bräunen Curcuma und entwickeln Geruch nach Schwefelwasserstoff, indem sie an der Luft Kohlensäure anziehen und Schwefelwasserstoff ausgeben ($KS + HO + CO_2 = KO . CO_2 + HS$); denn sie werden durch die schwächsten Säuren zersetzt. Die Verbindungen des Schwefels mit den Radicalen der Erden und den schweren Metallen sind in Wasser unlöslich; einige davon, vorzüglich die elektronegativen, können jedoch von Lösungen der Schwefelalkalien aufgelöst werden, z. B. Schwefelantimon (SbS_3), Schwefelzinn (SnS_2), Schwefelarsen, Schwefelgold, Schwefelplatin u. a. m. Die elektronegativen Schwefelmetalle, sowie überhaupt die den Sauerstoffsäuren entsprechenden Schwefelmetalle, Sulphide genannt, verbinden sich nämlich mit den elektropositiven zu wahren Schwefelsalzen, die oft, mit Wasser verbunden, in schönen Krystallen erhalten werden können, z. B. $(NaS)_3 . SbS_5 + 18 HO$. Auch elektropositive Schwefelmetalle verbinden sich unter einander; solche kommen besonders natürlich vor, z. B. im Silberkupferglanze $CuS + AgS$. Mehrere Schwefelmetalle verbinden sich auch mit den ihnen entsprechenden Oxyden zu Oxysulphureten.

So die des Mangans, Zinks, Kobalts, Quecksilbers und Antimons: $MnS + MnO$ u. s. w. Man erhält diese meist dadurch, dass man über das erhitzte schwefelsaure Salz Wasserstoff leitet ($2 ZnO . SO_3 + 5 H = SO_2 + 5 HO + ZnS . ZnO$).

Die stärksten Schwefelbasen gehen auch Verbindungen mit Schwefelwasserstoff ein, z. B. $KS + HS$; und heissen Sulphhydrate.

Die Sulphurete sind bei Ausschluss der Luft meist schmelzbar und feuerbeständig, wenn ihre Radicale nicht flüchtig sind; die höhern Schwefelungsstufen, sowie die sogenannten Sulphide verlieren indessen beim Glühen einen Theil ihres Schwefels, z. B. FeS_2, SnS_2; ja einige geben schon beim Kochen mit Terpentinöl einen Theil ihres Schwefels ab, während sie in Verbindung mit Schwefelbasen selbst beim heftigsten Glühen nicht eine Spur davon verlieren (wenn anders nicht reichlicher Sauerstoffzutritt stattfindet). Erhitzt man die Sulphurete bei Zutritt der atmosphaerischen Luft (unterwirft man sie dem *Röstprocesse*), so entwickeln sie schweflige Säure und hinterlassen regulinisches Metall oder ein Oxyd oder ein basisch-schwefelsaures Salz (gewöhnlich die beiden letztern gemengt). Um die Bildung des letztern zu verhindern, leitet man Wasserdämpfe auf die erhitzte Masse, wobei sich Schwefelwasserstoff bildet, welcher das etwa schon gebildete basisch schwefelsaure Salz wieder reducirt. Manche Schwefelmetalle oxydiren sich schon bei gewöhnlicher Temperatur an feuchter Luft.

Nämlich die Schwefellebern, Schwefeleisen, Schwefelzink und Schwefelkupfer (künstlich dargestellt, aus gleichen Atomen zusammengesetzt).

Von concentrirter Salzsäure werden die meisten Schwefelmetalle unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt ($SbS_3 + 3HCl = SbCl_3 + 3HS$). Von Salpetersäure und Königswasser werden sie so zersetzt, dass sich anfangs das Metall mit wenig Schwefel oxydirt und auflöst, der Schwefel scheidet sich öfter als γ Schwefel aus und wird erst vollkommen bei längerem Kochen aufgelöst.

Durch Wasserstoff lassen sich auf ähnliche Weise, wie die Oxyde, nur wenige Schwefelmetalle reduciren (nämlich Schwefelwismuth, Schwefelsilber und Schwefelantimon). Ein positiveres Metall kann dem andern beim Zusammenschmelzen den Schwefel entziehen (so werden Schwefelquecksilber und Schwefelantimon durch Eisen reducirt). Im Grossen stellt man die Metalle aus Kiesen und Blenden meist dadurch gediegen dar, dass man die Erze erst *röstet* und dann durch Kohle desoxydirt. Manche Schwefelmetalle, z. B. Schwefelantimon, lassen sich auch dadurch reduciren, dass sie mit einer genau bestimmten Menge salpetersauren und kohlensauren Kalis zusammengeschmolzen werden.

Das salpetersaure Salz oxydirt dann nur den Schwefel, das kohlensaure Salz bewirkt, dass die Masse leichter in Fluss kommt.

Auch oxydirt man wohl das Schwefelmetall durch ein salpetersaures Alkali vollständig und reducirt das gebildete Oxyd nach einer der oben an-

gegebenen Reductionsmethoden, nachdem vorher das schwefelsaure Salz mit Wasser ausgelaugt worden ist. Viele Sulphurete werden auch durch blosses Zusammenschmelzen mit einem ätzenden und kohlensauren Alkali reducirt.

Leitet man Wasserdampf über die erhitzten Verbindungen von Schwefel mit Alkalien und alkalischen Erden, so verwandeln diese sich in schwefelsaure Salze, und reines Wasserstoffgas entweicht; geschieht dasselbe mit den Schwefelverbindungen derjenigen Metalle, die im Glühen Wasser zersetzen, so entweicht Schwefelwasserstoff, und die Metalloxyde bleiben zurück; die Schwefelverbindungen von Blei, Wismuth, Kupfer verlieren in Wasserdampf einen Theil ihres Schwefels, und die der edlen Metalle verlieren ihn ganz, während gediegenes Metall zurückbleibt.

Selenmetalle sind höchst spärlich in der Natur verbreitet; sie werden auf ähnliche Weise wie die Schwefelmetalle dargestellt, und haben ganz ähnliche Eigenschaften.

Phosphormetalle kommen nicht in der Natur vor; mit vielen Metallen vereinigt sich der Phosphor unmittelbar unter Feuererscheinung; mehrere Phosphormetalle bilden sich auch durch Glühen von phosphorsauren Salzen mit Kohle, oder dadurch, dass das Metalloxyd mit Phosphorwasserstoff in Berührung gebracht wird. Verbindungen der Metalle mit Phosphor in bestimmten Verhältnissen sind nur wenige bekannt; meist ist 1 At. Phosphor mit 3 At. Metall verbunden. Phosphorgehalt macht die Metalle fest, spröde und hart; den Metallglanz behalten die Verbindungen meist bei; Phosphormetalle oxydiren sich leicht an der Luft, vorzüglich in höherer Temperatur; es bildet sich immer nur ein basisch phosphorsaures Salz; die Verbindungen des Phosphors mit den leichten Metallen zersetzen sich im Wasser, unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff und Bildung von unterphosphoriger Säure.

Arsenmetalle kommen in der Natur nicht selten vor; künstlich kann man sie auf ähnliche Weise darstellen wie die Phosphormetalle (Aluminium und Beryllium verbrennen in Arsendampf mit lebhaftem Lichte). Die Arsenmetalle haben gewöhnlich Metallglanz, sind aber spröder und leichter schmelzbar als ihre reinen Metalle; durch Erhitzen an der Luft können sie nicht vollständig des Arsens beraubt werden; in Wasser sind sie unveränderlich.

Ausgenommen hiervon sind die Verbindungen des Arsens mit den leichten Metallen, die sich auf ähnliche Weise wie die entsprechenden Phosphormetalle mit Wasser zersetzen.

Verbindungen der Metalle mit Bor und Silicium kommen in der Natur nicht vor; nur wenige sind künstlich dargestellt worden.

Verbindungen der Metalle unter sich. *Legirungen.* In der Natur finden wir nur Legirungen von edlen Metallen vor; künstlich erhält man Metalllegirungen und *Amalgame* (Verbindungen mit Quecksilber) fast nur durch unmittelbare Vereinigung; einige Amalgame lassen sich indessen nur durch doppelte Wahlverwandtschaft darstellen (z. B. KHg + CoCl = KCl + CoHg). Nicht alle Metalle können sich unter einander verbinden.

Man hielt früher die Legirungen und Amalgame meist für weiter nichts, als mechanische Mengungen, da es noch nicht gelungen war, Verbindungen der Metalle unter sich in bestimmten Proportionen darzustellen; allein später, als man einige im Mineralreiche vorkommende Legirungen nach stoechiometrischen Proportionen zusammengesetzt zu finden glaubte, gelangte man zur entgegengesetzten Ansicht und sah alle Legirungen fast ohne Ausnahme als chemische Verbindungen der regulinischen Metalle oder wenigstens als Gemenge solcher Verbindungen an. Die folgende Betrachtung der Eigenschaften der Metalllegirungen wird zeigen, dass man Grund genug hatte, diese Körper als wahrhaft chemische Verbindungen anzusehen. Bei näherer Erwägung dieses Gegenstandes wird sich jedoch herausstellen, dass im Allgemeinen wohl die Frage dahin beantwortet werden kann, dass einige Metalle sich wohl chemisch verbinden können, dass aber im Speciellen in den meisten Fällen der Nachweis einer chemischen Verbindung zweier Metalle durchaus nicht entschieden geführt werden kann.

Beim Zusammenschmelzen der Metalle findet entweder eine Verdichtung oder eine Ausdehnung statt, so dass also das specifische Gewicht der Legirung grösser oder geringer ausfallen muss, als man den specifischen Gewichten der einzelnen Metalle nach glauben sollte.

Z. B. Kupfer und Zink verdichten sich, Kupfer und Blei dagegen werden expandirt; daher im ersten Falle das specifische Gewicht grösser, im letzten geringer sein wird, als man der Rechnung nach aus den specifischen Gewichten der einzelnen Metalle erwarten sollte. Gerade in dieser Volumenverminderung oder Vermehrung bei der Vereinigung zweier Metalle hat man den strictesten Beweis für chemische Attraction der Metalle unter einander finden wollen, indem man annahm, dass eine solche Verdichtung oder Ausdehnung nur die Folge chemischer Anziehungen, d. h. verwandtschaftlicher Kräfte sein könne. Allein nichts steht der Ansicht entgegen, dass auch jene Condensation oder Expansion von rein mechanischen Kräften abzuleiten sei. Denn wem wäre nicht bekannt, dass z. B. Luft und hauptsächlich Wassergas sich an der Oberfläche fester, dichter Körper condensire; dass deshalb poröse Körper Gase zu absorbiren und stark zu verdichten im Stande sind, ohne dass dabei irgend

eine andre Kraft, als die der Adhaesion in Frage kommt? Gerade bei den Metalllegirungen zeigen sich aber die schlagendsten Beispiele solcher Adhaesionen, die selbst durch chemische Kräfte nur schwierig gelöst werden können, wie namentlich Pettenkofer sehr schön nachgewiesen hat.

Will man freilich in dem Streben, alles Mögliche zu verallgemeinern, so weit gehen, wie es bereits geschehen, und die Affinitätswirkungen mit den Adhaesionswirkungen völlig zusammenwerfen oder sie nur als graduell verschieden betrachten, so wird die ganze Frage nach der Natur der Metalllegirungen eine sehr müssige, überflüssige. Derartige Verallgemeinerungen wohl constatirter Begriffe können aber höchstens zu geistreich klingenden Phrasen dienen, in die Wissenschaft selbst aber nur Verwirrung bringen.

Die Farbe der Metalllegirung ist oft ganz von der Farbe verschieden, die aus einer mechanischen Mengung hervorgehen müsste (1 Theil Nickel und 8 Theile Kupfer liefern ein silberweisses Metallgemisch).

Auch diese Erscheinung hat man als Beweis für die chemische Kraft angeführt, mit der die verschiedenen Metalle unter einander verbunden werden; man hat z. B. die Farbe des Messings physikalisch nicht aus der Farbe des Kupfers und Zinks ableiten zu können geglaubt, und doch zeigt ein Knopf, auf dem Kreisausschnitte von Kupfer und Zink abwechselnd angebracht sind, bei schnellem Drehen vollkommen die Farbe des Messings (Pettenkofer).

Die Härte der Legirung ist meist grösser, als die der einzelnen Metalle (Roheisen wird durch einen kleinen Kupfergehalt noch fester und härter). Die meisten Metallgemische sind spröder als ihre Bestandtheile, einige aber auch dehnbarer (ein Gemisch von 12 Theilen Blei und 1 Theil Zink ist doppelt so zähe, als reines Zink).

Diese Erscheinung aus blosser Adhaesion abzuleiten, hat gewiss keine Schwierigkeit.

Die Metallgemische sind fast ohne Ausnahme leichter schmelzbar, als die sie constituirenden Metalle für sich.

Daher man Legirungen auch zum Löthen (zur Vereinigung zweier Stücken eines schwerer schmelzbaren Metalls) anwendet. Aus 8 Th. Wismuth [schmilzt bei 246°], 5 Th. Blei [schmilzt bei 325°] und 3 Th. Zinn [schmilzt bei 228°] erhält man ein Metallgemisch, welches schon bei + 95° flüssig wird. Für den ersten Blick scheinen solche Thatsachen sehr für die Betrachtung der Metalllegirungen als chemischer Verbindungen zu sprechen; allein kennten wir auch nicht eine Menge Beispiele von Körpern, bei denen der Schmelzpunkt sehr entfernt vom Erstarrungspunkte liegt wo also bei einem und demselben Körper bei gleichen Temperaturen der Aggregatzustand der Molecüle fest oder tropfbarflüssig sein kann, so würden wir doch keineswegs gezwungen sein, jene Erscheinungen von den durch Affinität bedingten Qualitätsänderungen abzuleiten, da wir wissen, dass ja der Aggregatzustand nur das Resultat der Cohaesion der Molecüle ist, die bei dem Mengen mit heterogenen Stoffen nothwendiger Weise sehr modificirt werden muss.

Dass die Metalle sich unter einander chemisch verbinden, hat man auch daraus geschlossen, dass die Vereinigung mehrerer (wie Zink und Kupfer, Blei und Zinn, Platin und Zinn) unter Licht- und Wärmeentwicklung vor sich geht.

Um die Beweiskraft solcher Erfahrungen zu widerlegen, braucht nur erinnert zu werden, dass wir oben gesehen haben, wie man stets bestrebt gewesen ist, die Licht- und Wärmeentwicklung bei der Verbrennung von rein physikalischen Kräften abzuleiten und nur als secundäre Erscheinungen der Verbrennung zu betrachten.

Aus Legirungen lässt sich nicht ein Metall von dem andern auf mechanische Weise trennen.

Blei kann von Silber nicht durch Ausschmelzen, *Aussaigern*, vom Kupfer nur theilweise getrennt werden; aus Amalgamen lässt sich meistens nur das überschüssige Quecksilber durch Sämischleder hindurchpressen.

Rudberg hat durch die Entdeckung eines Mittels, die Metallgemische in bestimmten Verhältnissen zusammengesetzt zu erhalten, den fraglichen Gegenstand ausser allen Zweifel zu setzen gesucht. Beobachtet man nämlich durch ein in ein langsam erkaltetes Metallgemisch getauchtes Thermometer das Fallen der Temperatur, so bemerkt man, dass die Temperatur bei gewissen Punkten einige Zeit stehen bleibt; bei genauerer Untersuchung ergiebt sich, dass es die durch das Erstarren und Ausscheiden eines Theils des Metallgemisches entbundene Wärme ist, welche das stetige Abnehmen der Temperatur verhindert, und so bei gewissen Thermometergraden die Temperatur eine Zeit lang sich gleich erhält. Durch vorsichtiges Abgiessen des noch flüssigen Theils von dem bereits erstarrten erhält man Körper, von denen man meist den leichter schmelzbaren in bestimmten Proportionen zusammengesetzt findet. Oft kommen mehrere solcher Ausscheidungspunkte bei einer und derselben Quantität zusammengeschmolzener Metalle vor.

Auf solche Weise ist es gelungen, eine Verbindung von 1 At. Blei und 3 At. Zinn darzustellen, welche erst bei + 187° erstarrt, eine bei 143° fest werdende Verbindung von gleichen Atomgewichten Zinn und Wismuth; ein Gemisch von 1 At. Zink, 2 At. Blei und 9 At. Zinn (vielleicht $ZnSn_3 + 2PbSn_3$), erstarrt bei 168°.

Beim Silber und Blei hat man ebenfalls mehrere Erstarrungspunkte gefunden und hierauf eine Scheidung des Silbers vom Blei im Grossen gegründet.

Man würde offenbar zu weit gehen, wenn man diese Erfahrungen nicht als gültige Zeugnisse für die Möglichkeit chemischer Verbindungen zwischen regulinischen Metallen ansehen wollte; allein schwierig bleibt es immer, im speciellen Falle die chemische Verbindung bestimmt zu erweisen, da die vermeintliche Verbindung sich nicht ganz rein und frei von eingemengtem Metall darstellen lässt.

Die Metalllegirungen und Amalgame können auch in deutlichen Krystallen erhalten werden.

Die erstern schmilzt man in einem Tiegel, lässt sie sehr langsam erkalten, bricht die durch's Erstarren gebildete äussere Decke an einer Stelle durch, lässt den noch flüssigen Kern herausfliessen und zerschlägt oder zersägt den hohlen Körper; man findet alsdann auf dessen innerer Fläche in der Regel recht gut

bestimmbare Krystalle von der Legirung. Aus dem zu einem Metall unter Erwärmen zugesetzten Quecksilber scheiden sich oft beim Erkalten vollkommne Krystalle aus, meist dem regulären Systeme angehörend.

Die Krystallisirbarkeit der Metalllegirungen musste so lange als der stricteste Beweis für jene Ansicht gelten, als man noch nicht wusste, dass isomorphe Körper in allen Proportionen mit einander zusammenkrystallisiren können; nun sind aber die meisten Metalle isomorph, wenigstens insofern, als die Mehrzahl derselben in Formen erhalten worden ist, die dem regulären Systeme angehören.

Aus diesen Thatsachen dürfte genügend einleuchten, dass die Frage, ob die Metalllegirungen chemische Verbindungen oder blosse mechanische Gemenge seien, noch nicht vollständig beantwortet ist; sie dürften aber den Anfänger zu einem tiefern Nachdenken über chemische Wirkungen und blosse Adhaesionserscheinungen auffordern.

Eintheilung der Metalle.

Leichte Metalle.

1) Alkalimetalle (K, Na, Li) sind metallglänzend, leichter als Wasser, bei gewöhnlicher Temperatur weich, wachsähnlich, in der Kälte hart und spröde, schmelzen unter 100°, verflüchtigen sich bei schwacher Rothglühhitze, oxydiren sich selbst bei den tiefsten Temperaturen in der atmosphaerischen Luft, verbrennen bei gelindem Erwärmen mit farbigem Lichte, zersetzen das Wasser unter Wasserstoff- und Wärmeentwicklung, vereinigen sich mit allen Zündern unter Lichtentwicklung.

Die Oxyde dieser Metalle, eigentliche Alkalien, sind grauweisse, feste Massen, ziehen aus der Luft Wasser und Kohlensäure an, erhitzen sich stark mit Wasser; ihre Hydrate (ätzende Alkalien) sind äusserst schwer krystallisirbar, schmelzen beim Erhitzen leicht, können aber durch keinen Hitzegrad ihres Wassergehalts beraubt und nur bei sehr hohen Temperaturen verflüchtigt werden (fixe Alkalien), schmecken äusserst ätzend, zerstören die Haut und alle organischen Körper, lösen sich in jedem Verhältnisse in Wasser auf, auch in Alkohol; ihre verdünnten Lösungen machen die Haut schlüpfrig, färben blaue Pflanzenfarben grün, gelbe braun, und stellen die blaue Farbe des gerötheten Lakmus wieder her. Ihre Verbindungen mit Säuren sind grösstentheils in Wasser löslich. Die neutralen Alkalisalze sind meist ohne Reaction auf Pflanzenfarben (ausser den neutralen kohlensauren, phosphorsauren, arsensauren, borsauren und kieselsauren Alkalien).

2) Metalle der alkalischen Erden (Ba, Sr, Ca) sind metallglänzend, weich, wenig schwerer, als Vitriolöl, schmelzen in der Rothglühhitze, verdampfen erst in der strengsten Weissglühhitze, oxydiren sich schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, verbrennen erhitzt mit farbigem Lichte, zersetzen das Wasser unter Entwicklung von Wasserstoff.

Ihre Oxyde sind weisse, compacte Massen oder Pulver, im Ofenfeuer unschmelzbar, feuerbeständig; mit Wasser befeuchtet erhitzen sie sich und zerfallen zu weissen, pulverförmigen Hydraten (MO . HO); mit Wasser übergossen werden sie zu compacten, steinharten Massen; diese Hydrate bilden mit mehr Wasser Krystalle; sie lösen sich nur in geringer Menge in Wasser auf; diese Lösungen trüben sich an der Luft, indem sie Kohlensäure anziehen; die trocknen Erden zerfallen an der Luft zu Pulvern, die aus Hydraten und kohlensauren Salzen bestehen; auf Pflanzenfarben reagiren sie wie die Alkalien; mit Säuren bilden sie theils lösliche, theils unlösliche Salze.

Aus den Lösungen dieser Salze wird durch Schwefelwasserstoff, Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, Kaliumeisencyanür und Aetzammoniak keine Fällung hervorgebracht; Aetzkali dagegen und die kohlensauren Alkalien bewirken weisse Niederschläge, so auch Schwefelsäure und Sauerkleesäure, wenn die Lösungen nicht zu verdünnt sind. Durch Aetzammoniak werden diese Körper nur gefällt, wenn sie an eine von folgenden Säuren gebunden sind: Flusssäure, Phosphorsäure, arsenige Säure, Arsensäure, Borsäure und andere Metallsäuren.

3) Metalle eigentlicher Erden (Mg, Al, Be, Zr, Y, E, Tb, Th). Magnesium bildet den Uebergang von der vorhergehenden Ordnung der Metalle zu dieser. Die Erdmetalle sind rücksichtlich ihrer Eigenschaften sehr von einander verschieden; einige haben Metallglanz und sind leicht schmelzbar, andre pulverförmig, nehmen unter dem Polirstahl nur wenig Glanz an, schmelzen nur im Focus des Hohlspiegels; sie verbrennen nur bei den höchsten Hitzegraden, in Sauerstoff unter Funkensprühen, leichter in Chlorgas; das Wasser zersetzen sie nur beim Kochen oder unter Mitwirkung einer starken Säure (Zirkonium selbst unter dieser Bedingung nur langsam).

Ihre Oxyde sind weisse, in der Ofenhitze unschmelzbare Pulver, feuerbeständig, in Wasser unlöslich und ohne Reaction (ausser Talkerde); geglüht sind sie in Säuren schwerer löslich oder ganz unlöslich; die Löslichkeit ihrer Salze hängt von der respectiven Säure ab.

Die Salze werden aus ihren Lösungen durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt; durch Schwefelwasserstoff - Schwefelammonium als Hydrate (Schwefelwasserstoff entweicht); die Alkalien bewirken weisse, im Ueberschuss des Fällungsmittels theils lösliche theils unlösliche Niederschläge.

Schwere Metalle.

1) Unedle Metalle. Zu diesen machen das Cer, Lanthan und Didym von den Erden den Uebergang. Die unedlen Metalle haben alle einen ausgezeichneten Metallglanz, sind 6 bis 12mal schwerer als Wasser; ihrer Schmelzbarkeit nach lassen sie sich in strengflüssige (Ce, La, D, Mn, Fe, Ni, Co, U, Cu) und in leicht schmelzbare (Zn, Cd, Pb, Bi) eintheilen; die letztern verdampfen bei stärkern Hitzegraden; beim Erhitzen an der Luft oxydiren sie sich; das Wasser zerlegen nur einige beim Glühen oder unter Mitwirkung einer Säure; von Salpetersäure werden alle oxydirt.

Mit Sauerstoff gehen sie meist mehrere Verbindungen ein; ihre basischen Oxyde sind in wasserfreiem Zustande meist gefärbt, als Hydrate dagegen weiss oder von blasserer Farbe; rücksichtlich ihrer Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit sind sie sehr verschieden; sie verlieren durch blosses Glühen den Sauerstoff nicht, werden dagegen durch Kohle oder Wasserstoff leicht reducirt; in Wasser unlöslich, ohne Reaction auf Pflanzenfarben (ausser Bleioxyd); ihre Verbindungen mit Säuren sind theils löslich theils unlöslich, bald gefärbt bald farblos.

Durch Schwefelwasserstoff werden einige, durch Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium alle aus ihren Lösungen als Schwefelmetalle gefällt (CeO, LaO und DO als Hydrate). Die Alkalien bewirken Niederschläge von verschiedner Farbe und verschiedner Löslichkeit.

Den Uebergang zu den

2) Edlen Metallen macht das Quecksilber. Diese (Hg, Ag, Pd, Pt, Ir, R, Ru, Os, Au) haben meist sehr starken Metallglanz und grosse Zähigkeit; sie sind wenigstens 10mal schwerer als Wasser, strengflüssig, feuerbeständig, und lassen sich an der Luft nicht oxydiren (ausser Quecksilber und Osmium). Ihre Oxyde bilden nur schwache Basen, können oft die Stelle von Säuren vertreten; sie sind in Wasser unlöslich ohne Reaction (ausser Silberoxyd), verlieren beim Glühen den Sauerstoff (ausser Iridium und Osmium); durch Erhitzen werden ihre Salze meistens sehr leicht zersetzt.

Aus ihren Auflösungen werden sie durch Oxydulsalze, unvollkommne Säuren, alle unedeln Metalle und einige organische Säuren regulinisch gefällt.

Zu den

3) Elektronegativen Metallen bildet Zinn den Uebergang. Diese Metalle (Sn, Sb, Te, Ti, Nb, Ta, W, Mo, V, Cr) zeichnen sich durch grosse Sprödigkeit aus (ausser Zinn); sie sind strengflüssig, zersetzen das Wasser nur in der Rothglühhitze, aber nicht durch Hülfe einer starken Säure bei

gewöhnlicher Temperatur. Ihre niedern Oxydationsstufen sind schwache Basen oder Suboxyde, die höhern dagegen Säuren; letztere sind meist in Wasser unlöslich (ausser Chrom- und Tellursäure), nicht flüchtig (ausser Molybdaensäure), ohne Reaction auf Pflanzenfarben; ihre Verbindungen mit Basen (selbst zum Theil mit den Alkalien) sind in Wasser unlöslich.

FIXE ALKALIEN.

Kalium, *Ka.* Natrium, *Na.* Lithium, *Li.*

Vorkommen. Kalium findet sich seltner im Mineral- und Thierreiche, als im Pflanzenreiche, Natrium vorzüglich in einigen Fossilien, in Quellwasser, Meerwasser und Strandpflanzen, Lithium nur selten, in einigen Steinen (Petalit, Amblygonit u. s. w.).

Darstellung. Die Dämpfe des ätzenden Alkalis werden durch glühendes Eisen, oder das kohlensaure Alkali durch Glühen mit Kohle zersetzt, oder mit Hülfe von Quecksilber durch Galvanismus; die Dämpfe dieser Metalle müssen vor Zutritt der Luft bewahrt und in Steinöl aufgefangen werden.

Eigenschaften.

Kalium zinnweiss, spec. Gew. = 0,865, bei 0° spröde, schmilzt bei 58°, bildet in schwacher Rothglühhitze grüne Dämpfe, entzündet sich in Wasser und sogar auf Eis, verbrennt mit bläulich rother Flamme (hauptsächlich brennendes Wasserstoffgas), absorbirt Kohlenoxyd.

Natrium geschmeidiger als Kalium, silberweiss, spec. Gew. = 0,972, bei 0° dehnbar, schmilzt bei 90°; in Wasser oxydirt es sich ohne Entzündung; mit Wasser befeuchtet fängt es Flamme; verbrennt unter Funkensprühen mit gelber, leuchtender Flamme.

Lithium ist noch wenig untersucht, ein weisses brennbares Metall.

Oxydationsstufen. Kalium und Natrium gehen mit Sauerstoff drei Verbindungen ein.

Die Suboxyde erzeugen sich bei unvollkommner Oxydation unter Steinöl: bläulich grau, spröde, leicht schmelzbar und entzündlich.

Die Hyperoxyde bilden sich durch Verbrennung der Metalle in Sauerstoff; Kaliumhyperoxyd (KO_3) ist gelb, krystallinisch, schmelzbar; Natriumhyperoxyd schmutzig grüngelb, schwer schmelzbar; beide verpuffen beim Erhitzen mit verbrennlichen Körpern.

Basische Oxyde. Alkalien. Man erhält sie, indem man die Lösung der kohlensauren Alkalien mit Kalkmilch zersetzt, filtrirt, abdampft

und glüht; wasserfrei nur durch Glühen der so erhaltenen Hydrate mit den entsprechenden Metallen ($KO . CO_2 + CaO . HO = KO . HO + CaO . CO_2$).

Kohlensaures Kali wird durch Aetzkalk am besten zersetzt, wenn es in 7 Th. Wasser aufgelöst ist; ist weniger Wasser vorhanden, so wird es nur zum Theil, und sind nur 4 Th. Wasser angewendet worden, gar nicht von Kohlensäure befreit; bei zu grosser Verdünnung würde sich Kalkhydrat lösen.

Kaliumoxyd (*Kali*) bildet 2 Hydrate, das erste (KO . HO) ist grau, wenig krystallinisch, wird erhalten durch Abdampfen von Kalilauge und Glühen des Rückstandes; das zweite (KO . 5HO) krystallisirt in der Kälte aus concentrirter Lösung in spitzen Rhomboëdern.

Das Natronhydrat ist schwerer zu verflüchtigen und weniger ätzend als das des Kalis; es zerfliesst anfangs, wie dieses, wird aber, nachdem es sich mit Kohlensäure gesättigt hat, wieder fest und pulvrig.

Das Lithionhydrat ist weiss, durchscheinend, leicht schmelzbar, nicht flüchtig, nicht zerfliesslich, löst sich schwerer in Wasser als Kali und Natron, greift Platin beim Schmelzen leicht an.

Um die Alkalien von einander zu unterscheiden, ist es am besten, sie an eine Säure, z. B. Schwefelsäure, Kohlensäure, Salpetersäure, zu binden, und die physikalischen Eigenschaften der gebildeten Salze zu vergleichen; Kalisalze färben auf Platindraht die Löthrohrflamme violett, Natronsalze gelb, Lithionsalze purpurroth; durch Nickeloxydul gelb gefärbtes Boraxglas wird durch Zusatz von Kali blau, auf Zusatz von Natronsalzen bleibt es unverändert; Lithion corrodirt Platindraht vor dem Löthrohre; Kali wird aus seinen nicht zu verdünnten Lösungen durch Weinsäure, Platinchlorid, Kieselflusssäure, Ueberchlorsäure, schwefelsaure Thonerde und Pikrinsäure gefällt, Natron nicht; Lithion wird durch eine Lösung von phosphorsaurem Natron praecipitirt. Die Lithionsalze zeichnen sich insbesondere durch ihre leichte Schmelzbarkeit aus. Zur Unterscheidung des Kalis vom Natron vergleiche man übrigens noch „Kieselfluornatrium“ und „antimonsaures Natron.“

Verbindungen mit andern Elementen.

Chlorkalium, KCl, findet sich als Sylvin im Steinsalz, gelöst in Mineralwässern, auch im Pflanzen- und Thierreiche, wird bei verschiedenen Processen als Nebenproduct gewonnen; farblose Würfel, ohne Krystallwasser, von bitterlich salzigem Geschmack, verknistert beim Erhitzen, schmilzt und verraucht beim Glühen, leichter in Wasser als in Alkokol löslich; 100 Theile Wasser von 0° lösen 29,2 Theile davon auf, 100 Theile Wasser von 100° 56 Theile; entwickelt bei seiner Auflösung in Wasser mehr Kälte als

Chlornatrium, NaCl. Dieses findet sich im Steinsalz, aufgelöst im Meerwasser und in vielen Mineralwässern (Salzsoolen), aus welchen man es

durch Abdampfen als Kochsalz krystallisirt erhält. Es krystallisirt in wasserfreien Würfeln, bei — 10° in wasserhaltigen (4 At.), sechsseitigen Tafeln, luftbeständig, verhält sich in der Hitze, wie das vorhergehende; lösst sich in heissem Wasser nicht viel mehr auf als in kaltem (100 Theile Wasser lösen 35,9 Theile Kochsalz bei 12°); beim Siedepunkte der gesättigten Lösung (= 109,7°) lösen 100 Theile Wasser 39,9 Theile Salz.

Chlorlithium krystallisirt in leicht zerfliesslichen Würfeln, übrigens wie die voranstehenden Chlormetalle, ist in einem Gemenge von gleichen Theilen wasserfreien Alkohols und Aethers auflöslich, was die andern Chloralkalien nicht sind.

Bromnatrium, NaBr; Brom wird in Aetznatron aufgelöst, abgedampft ($6\,NaO + 6\,Br = 5\,NaBr + NaO\,.\,BrO_5$) und geglüht ($NaO\,.\,BrO_5 = NBr + 6\,O$), oder in die Lösung Schwefelwasserstoff geleitet, filtrirt und abgedampft; es krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur in schiefen rhombischen Säulen mit 4 Atomen Wasser, über 30° in wasserfreien Würfeln; Bromkalium, KBr, ebenso dargestellt, krystallisirt nur in wasserfreien Würfeln, ist luftbeständig.

Iodkalium, KI, wird dargestellt durch Auflösen von Iod in Aetzkali, Abdampfen und Glühen mit ein wenig Kohle; durch Digestion von Iod und metallischem Eisen mit Wasser und Fällen der Lösung mit kohlensaurem Kali; durch Auflösen von Iod in Aetzkali und Zersetzung der gebildeten Iodsäure durch Schwefelwasserstoff oder durch Sättigung von kohlensaurem Kali mit Iodwasserstoffsäure; Würfel oder rechtwinklige, vierseitige Prismen, von scharfsalzigem Geschmacke, in der Glühhitze schmelzend und verdampfend; an der Luft feucht werdend; in weniger als seiner gleichen Menge Wasser löslich.

Iodnatrium, NaI, nach analogen Methoden erhalten, krystallisirt in schiefen rhombischen Säulen mit 4 At. Wasser, über + 50° krystallisirt es in wasserfreien Würfeln; sehr zerfliesslich, übrigens wie das vorhergehende.

Fluorkalium, KFl, aus Flusssäure und kohlensaurem Kali dargestellt, krystallisirt in wasserfreien Würfeln, zerfliesslich; krystallisirt auch mit 4 At. Wasser in Prismen. Fluornatrium, NaFl, wasserfreie Würfel, zieht kein Wasser an; beide Salze können sich mit 1 At. Flusssäure zu krystallisirbaren Körpern verbinden. Fluorlithium ist sehr schwer löslich.

Borfluorkalium, $KFl + BFl_3$, durch Vereinigung von Fluorbor und Fluorkalium erhalten; durchsichtige Gallerte oder weisses Mehl, schwer löslich in Wasser, verliert beim Glühen Fluorbor. Borfluornatrium krystallisirt in rechtwinkligen Prismen, in Wasser leicht löslich. Borfluorlithium ist zerfliesslich.

Kieselfluorkalium, $3\,KFl + 2\,SiFl_3$, aus Kieselflusssäure und Kali bereitet; farblose Gallerte oder weisses, lockres Pulver, schwer löslich; entwickelt beim Glühen Fluorkiesel. Kieselfluornatrium krystallisirbar in sechsseitigen Prismen, erscheint meist gallertartig, zeigt aber auch unter dem Miskroskope Prismen; in Wasser leichter löslich als die Kaliumverbindung.

Einfach Schwefelkalium, KS, durch Glühen von schwefelsaurem Kali mit Kohle, durch Fällen von Schwefelbarium mit kohlensaurem Kali; röthlich oder roth, krystallinisch, löst sich in Wasser ohne Farbe auf; zerfliessend an der Luft bildet es eine gelbliche Flüssigkeit, bläut rothes Lakmus, wird durch Säuren ohne Ausscheidung von Schwefel aber unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt, ist eine Schwefelbase. Doppelt Schwefelkalium, KS_2, durch Glühen von doppelt schwefelsaurem Kali mit Kohle; orangefarben, nicht krystallinisch, leicht schmelzbar, in Wasser mit gelber Farbe löslich. Dreifach Schwefelkalium, KS_3, erhält man rein, wenn man über glühendes kohlensaures Kali Schwefelkohlenstoffdampf leitet (unrein [*Kalischwefelleber*] durch Glühen von 100 Th. kohlensaurem Kali mit 58 Th. Schwefel [$4\,KO\,.\,CO_2 + 10\,S = KO\,.\,SO_3 + 3\,KS_3 + 4\,CO_2$]); von Leberfarbe, in der Hitze schwarz werdend. Vierfach Schwefelkalium, KS_4, Schwefelkohlenstoffdämpfe werden über erhitztes schwefelsaures Kali geleitet, ist dem vorhergehenden ganz ähnlich. Fünffach Schwefelkalium, KS_5, durch Zusammenschmelzen von 100 Th. kohlensaurem Kali mit 94 Th. Schwefel ($16\,S + 4\,KO\,.\,CO_2 = 4\,CO_2 + KO\,.\,SO_3 + 3\,KS_5$), oder durch Kochen einer Lösung einer niedrigern Schweflungsstufe mit überschüssigem Schwefel. Dunkelleberfarben (daher Kalischwefelleber), zieht an der Luft Feuchtigkeit an, entwickelt Geruch nach Schwefelwasserstoff, löst sich in Wasser mit gelbbrauner Farbe, zieht wie alle andern Verbindungen Sauerstoff an und zersetzt sich. Die 4 letztern Schweflungsstufen lassen auf Zusatz einer Säure Schwefel fallen, zugleich entweicht Schwefelwasserstoff.

Die Verbindungen von 2 At. Kalium mit 7 und mit 9 At. Schwefel sind wohl nur Gemenge der beschriebenen Verbindungen.

Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium, $KS + HS$, durch Sättigen von Aetzkali mit Schwefelwasserstoff; farblose Krystalle, an der Luft feucht werdend, in Wasser gelöst wird Sauerstoff absorbirt und Wasser und Doppeltschwefelkalium gebildet.

Natrium geht mit dem Schwefel Verbindungen ein, die in jeder Hinsicht denen des Kaliums entsprechen.

Das einfache Schwefelnatrium erhält man, wenn über Natronhydrat ein trockner Strom Schwefelwasserstoff geleitet wird; trocken ist es fleischroth, mit Wasser krystallisirt es in farblosen Oktaëdern ($NaS + 9HO$).

Salze.

Kohlensaures Kali, neutrales, $KO.CO_2$, gereinigte Pottasche, *Cineres clavellati, Sal tartari*, erhält man im Grossen, gemengt mit andern Salzen, als Pottasche aus der Asche von Landpflanzen durch Auslaugen derselben, Abdampfen der Lösung und Glühen des Rückstandes an der Luft; rein: durch Glühen des doppeltkohlensauren oder Einäschern des doppeltweinsauren Kalis. Weiss, zerreiblich, von scharfem Geschmacke, zerfliesslich, nicht in Alhohol löslich, schmilzt in der Glühhitze; kann nur schwierig in rhombischen Krystallen erhalten werden, die 2 At. Wasser enthalten. 100 Th. Wasser lösen bei 0^0 83,2 Th., bei dem Siedepunkte der gesättigten Lösung ($= 135^0$) 205,11 Th. davon auf. Neutrales kohlensaures Natron, *Soda*, wittert in Ungarn, Aegypten u. a. O. aus dem Boden aus, findet sich in mehrern Mineralwässern, wird aus der Asche von Meerpflanzen durch Auslaugen und Krystallisiren bereitet, oder durch Glühen von schwefelsaurem Natron und kohlensaurem Kalk mit Kohlenstaub ($NaO.SO_3 + 5C + 2CaO.CO_2 = NaO.CO_2 + CaO.CaS + 6CO$). Schiefe rhombische Säulen, welche 10 Atome Wasser enthalten, sehr leicht an der Luft verwittern; in wasserfreiem Zustande weisses Pulver, leichter schmelzbar als kohlensaures Kali; das krystallisirte Salz löst sich bei $+ 160^0$ in seinem eignen Krystallwasser. 100 Theile Wasser lösen bei 0^0 7,07 Theile wasserfreies Salz auf, bei $104,^06$ (dem Siedepunkte) 48,5 Theile. Beide Salze reagiren alkalisch. Kohlensaures Lithion kommt spärlich in einigen Mineralwässern vor, wird durch Fällen einer conc. Lösung von Chlorlithium mit kohlensaurem Ammoniak erhalten, weisses Pulver, in Wasser schwer löslich, in der Hitze zu Email schmelzend.

Anderthalbkohlensaures Kali, $(KO)_2.(CO_2)_3$, durch Kochen des doppeltkohlensauren Kalis; krystallisirbar, zerfliesslich, in Alkohol unlöslich. Das diesem entsprechende Natronsalz findet sich in einigen Landseen (Trona

und Urao), krystallisirt mit 4 At. Wasser in ungleichschenkligen vierseitigen Pyramiden, verwittert nicht.

Doppeltkohlensaures Kali, $KO.2CO_2$, erzeugt sich, wenn über das angefeuchtete neutrale Salz oder in eine concentrirte Lösung desselben Kohlensäure geleitet wird. Gerade rhombische Säulen mit 1 Atom Krystallwasser, luftbeständig, löst sich in 4 Theilen kaltem Wasser, aber sehr wenig in Alkohol; verliert im Kochen Kohlensäure; mit einigen kohlensauren Metalloxyden (MO) giebt es krystallinische Verbindungen, wenn die betreffenden Lösungen mit überschüssigem Bicarbonat gefällt werden. Das analoge Natronsalz krystallisirt mit 1 Atom Wasser in kleinen vierseitigen Tafeln, ist ziemlich luftbeständig; löst sich in 13 Theilen kaltem Wasser. Mit Metalloxydcarbonaten verbindet es sich schwieriger als das Kalisalz; wird es mit Metallsalzen in Röhren verschlossen einer höhern Temperatur ausgesetzt, so liefert es die entsprechenden Metallcarbonate krystallisirt. Im Uebrigen verhält es sich wie das Kalisalz.

Salpetersaures Kali, $KO.NO_5$, (*Salpeter, Nitrum prismaticum*), kommt in der Natur vor (*Gaysalpeter*), auswitternd aus einigen Gesteinen tertiärer Formation, auch in einigen Pflanzen (*Borrago offic.* u. a.), wird im Grossen gewonnen, indem man Gemenge von thierischen Stoffen, Dammerde, Stroh, Mist mit Kalk oder Asche in Haufen trägt, dieselben an einen luftigen Ort bringt, öfter umschaufelt und mit Urin übergiesst. Nach Verlauf von 10 bis 12 Monaten wird die Salpetererde ausgelaugt, die Lauge mit Holzaschenlauge gefällt, und die abgegossene Flüssigkeit zur Krystallisation abgedampft (roher Salpeter). Durch Umschmelzen, Auflösen und wiederholtes Krystallisiren wird das Salz gereinigt. Sechsseitige Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung, ohne Krystallwasser, bei kleinen Temperaturveränderungen zerknisternd, von salzig kühlendem Geschmack, luftbeständig, schmilzt beim Erhitzen, und bildet eine grobstrahlige Masse; erregt beim Auflösen in Wasser viel Kälte, ist in Weingeist sehr wenig löslich; 100 Theile Wasser lösen bei 0° 13,3 Theile, beim Sieden 335 Theile auf; die gesättigte Lösung siedet bei + 115,9. Salpetersaures Natron (*Chilisalpeter, Würfelsalpeter*) findet sich in grossen Erdlagern in Chile und Peru; man reinigt das natürliche Salz durch wiederholte Krystallisation; wasserfreie, stumpfe Rhomboëder von doppelter Strahlenbrechung, an der Luft feucht werdend; 100 Theile Wasser lösen bei 0° 80 Theile, bei + 119°, dem Siedepunkt der gesättigten Lösung, 218,5 Theile auf. Durch Chlorkalium gewinnt man daraus Kalisalpeter.

Das Schiesspulver besteht aus 75 Th. Salpeter, 11,5 bis 12,5 Schwefel und 13,5 bis 12,5 Kohle; was ziemlich 1 Aequ. Schwefel, 1 Aequ. Salpeter und 3 Aequ. Kohle entspricht; bei seiner Entzündung bildet es vorzüglich Schwefelkalium; Stickstoff und Kohlensäure ($KO . NO_5 + S + 3C = 3CO_2 + N + KS$); Schwefel vermehrt die Entzündlichkeit des Schiesspulvers, Kohle die Expansivkraft; die durch Entzündung des Schiesspulvers frei gewordenen Gase würden, selbst wenn sie nicht erhitzt wären, schon das 300fache Volumen des angewendeten Pulvers einnehmen.

Unterchlorigsaures Kali, $KO . ClO$, entsteht mit KCl, wenn man in eine Lösung von kohlensaurem Kali so lange Chlor leitet, bis Lakmus von der Flüssigkeit gebleicht wird, ohne vorher stärker blau gefärbt worden zu sein; nur in Lösung bekannt (*Javellische Lauge*), bleicht alle Pflanzenfarben, riecht chlorähnlich. Das Natronsalz derselben Säure stimmt in seiner Darstellung und seinen Eigenschaften mit dem Kalisalze völlig überein. Die Lösungen beider Salze werden auch aus Chlorkalklösung durch Fällen mit den Carbonaten erhalten.

Chlorsaures Kali, $KO . ClO_5$; man sättigt eine Lösung von gleichen Theilen kohlensaurem Kali und Wasser mit Chlor, und kocht dann die Flüssigkeit, beim Erkalten scheiden sich die Krystalle dieses Salzes aus; oder man versetzt eine Lösung von durch Kochen des Chlorkalks entstandenem chlorsaurem Kalk mit Chlorkalium. Wasserfreie, perlmutterglänzende Blättchen oder rhombische Säulen und Tafeln, phosphorescirt beim Stossen und Reiben, schmilzt vor dem Glühen, luftbeständig, 100 Theile Wasser lösen bei 0° 3⅓ Th. davon auf, beim Sieden (d. h. bei 104°) 60 Th.; es zersetzt sich beim Erhitzen viel leichter, wenn es mit Manganhyperoxyd oder Kupferoxyd gemengt ist, als für sich. Chlorsaures Natron krystallisirt in Tetraëdern, löst sich leichter in Wasser als das Kalisalz, noch leichter in Weingeist. Mit verbrennlichen Substanzen gemengt explodiren diese Salze heftig beim Erhitzen, zum Theil auch schon bei Stoss und Druck; mit conc. Schwefelsäure färben sie sich gelb und unterscheiden sich dadurch von den folgenden.

Ueberchlorsaures Kali, $KO . ClO_7$, bildet sich beim Schmelzen des chlorsauren Kalis, krystallisirt in wasserfreien Oktaëdern, luftbeständig, löst sich schwer in Wasser (in 65 Th.). Das entsprechende Natronsalz bildet kleine, zerfliessliche Krystallblättchen.

Iodsaures Kali, $KO . IO_5$, wird durch Zusammenschmelzen von Iodkalium mit chlorsaurem Kali, oder aus Iodchlorid und kohlensaurem Kali erhalten; bildet weisse, luftbeständige Körnchen. Iodsaures Natron krystallisirt in luftbeständigen, wasserfreien Säulen; giebt mit Iodnatrium eine krystallisirbare Verbindung.

Schwefligsaures Kali, $KO . SO_2 + 2HO$, krystallisirt in Rhombenoktaëdern, von bitterm Geschmack, zerfliesslich, schwerlöslich in Alkohol. Doppeltschwefligsaures Kali, $KO . 2SO_2 + HO$, krystallisirt in rhombischen Prismen.

Schwefligsaures Natron, $NaO . SO_2 + 10HO$, grosse geschobene Prismen, verwittert, verliert dabei Wasser und verwandelt sich grossentheils in schwefelsaures Natron. Doppeltschwefligsaures Natron, $NaO . 2SO_2 + HO$, undurchsichtige Krystalle, schwerlöslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Schwefelsaures Kali, neutrales, $KO . SO_3$, (*Tartarus vitriolatus, Arcanum duplicatum*, *Sal polychrestum Glaseri*) findet sich in der Nähe von Vulcanen, auch in Pflanzen (in der Holzasche) und Thieren; wird meist als Nebenproduct bei verschiedenen Processen erhalten; vier- oder sechsseitige Säulen mit sechsflächiger Zuspitzung, ohne Krystallwasser, schmilzt in der Rothglühhitze, luft- und feuerbeständig. 100 Th. Wasser lösen davon bei 0°. 8,36 Th. und für jeden Grad darüber 0,1741 Th. mehr. Mit Salpetersäure- und Phosphorsäurehydrat bildet es krystallinische Verbindungen. Neutrales schwefelsaures Natron (*Sal mirabile Glauberi*) wittert in warmen Ländern aus dem Erdboden aus, findet sich auch in mehrern Mineralwässern, im *Glauberit*, wird aus Kochsalz und Schwefelsäure oder durch Abkühlen der Salinenmutterlaugen, welche schwefelsaure Talkerde und Chlornatrium enthalten, bis auf — 12°, wobei schwefelsaures Natron auskrystallisirt; oft auch als Nebenproduct gewonnen; krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 10 At. Wasser in grossen, farblosen, vier- und sechsseitigen Säulen, über + 33° krystallisirt es in wasserfreien Rhombenoktaëdern; das erstere verwittert sehr leicht an der Luft, alles Wasser verlierend; das wasserfreie Salz löst sich in Wasser unter Erwärmung, das wasserhaltige unter Abkühlung auf; mit schwefelsaurem Kali kann das schwefelsaure Natron, wenn beide vorher geschmolzen worden waren, in wasserfreien Prismen krystallisiren. 100 Th. Wasser lösen bei + 33° 322 Th. krystallisirtes Salz auf; über und unter dieser Temperatur wird weniger davon aufgelöst. Man kann die heiss gesättigte Lösung langsam abkühlen, ohne dass sie krystallisirt, was aber bei Bewegung sogleich erfolgt (übersättigte Lösung). Schwefelsaures Kali und Natron werden durch Glühen mit Salmiak in Chloride verwandelt. Schwefelsaures Lithion bildet mit 1 Atom Wasser luftbeständige Krystalle, glatte Prismen oder Tafeln. Dasselbe theilt nicht die Eigenschaft der übrigen schwefelsauren Alkalien, mit schwefelsauren Erden und Metalloxyden Doppelsalze zu bilden.

Doppeltschwefelsaures Kali, $KO . 2SO_3$, wird als Nebenproduct, z. B. bei der Salpetersäurebereitung, gewonnen; krystallisirt theils ohne

Wasser, theils mit 1 At. Wasser in kleinen vierseitigen Prismen, leicht schmelzbar, luftbeständig, verliert erst in starker Rothglühhitze das eine Atom Schwefelsäure, röthet Lakmus, löst sich in 2 Th. kaltem Wasser und weniger als 1 Th. kochendem; durch Alkohol oder durch Kochen mit wenig Wasser wird es in neutrales schwefelsaures Kali und Schwefelsäure zerlegt. Doppeltschwefelsaures Natron krystallisirt mit 4 Atomen Wasser in vier- oder sechsseitigen Säulen, ist luftbeständig, übrigens wie das entsprechende Kalisalz, nur zersetzt es sich leichter in Schwefelsäure und einfachschwefelsaures Salz; bei schwachem Glühen verliert es 3 At. Wasser, bei stärkerem $HO.SO_3$, und kann nicht wie das Kalisalz wasserfrei erhalten werden.

Neutrales phosphorsaures Natron. $(NaO)_2.HO.PO_5 + 24HO$, gewinnt man durch Sättigung von unreiner (kalkhaltiger) Phosphorsäure mit kohlensaurem Natron bis zur deutlich alkalischen Reaction; die filtrirte Flüssigkeit wird zur Krystallisation abgedampft; schiefe rhombische Prismen mit vierflächiger Zuspitzung, von unangenehm salzigem Geschmacke, unlöslich in Weingeist, verwittert sehr schnell; reagirt alkalisch; schmilzt beim Erhitzen und verliert bei + 100° 24 At. Wasser; das letzte Atom Wasser wird erst in der Glühhitze ausgetrieben, indem sich die Säure in Pyrophosphorsäure verwandelt.

Das eine Atom Wasser ist also als basisches anzunehmen; Metallsalze fällen daraus Phosphate mit 3 At. Sauerstoff in der Basis.

Arsensaures Natron, $(NaO)_2.HO.AsO_5 + 24HO$, ist dem phosphorsauren Natron nicht nur isomorph, sondern verhält sich auch rücksichtlich des 1 At. Wassers ebenso, indem dieses nur beim Glühen fortgeht.

Arsensaures Kali, $KO.(HO)_2.AsO_5$, krystallisirt in schönen tetragonalen Prismen oder Oktaëdern.

Neutrales paraphosphorsaures Natron, $(NaO)_2.PO_5$, durch Glühen und Auflösen des vorhergehenden erhalten, krystallisirt mit 10 At. Wasser in rhombischen Säulen (mit von der Form des vorhergehenden Salzes abweichenden Winkeln), verwittert nicht, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, wird nicht durch Kochen seiner Lösung, wohl aber durch Erhitzen mit Säuren in die vorhergehende Verbindung umgewandelt. Doppeltphosphorsaures Natron, $NaO.(HO)_2.PO_5$, durch Zusatz von Phosphorsäure zu dem ersten neutralen Salze erhalten, krystallisirt mit 2 At. Wasser in rechtwinkligen Oktaëdern oder geraden rhombischen Säulen, röthet Lakmus, verliert bei 100° 2 At. Krystallwasser, bei 200° noch 1 At. basisches Wasser, und verwandelt sich in doppeltparaphosphorsaures

Natron, $NaO.HO.PO_5$; dieses ist nicht krystallisirbar, bildet nur eine weisse Salzkruste. Wird eines dieser beiden sauren Salze stark geglüht, so bildet sich neutrales metaphosphorsaures Natron, $NaO.PO_5$; je nach dem Grade der angewendeten Glühhitze bildet sich ein unlösliches, pulverförmiges, oder ein mit 1 Atom Wasser verbundenes, gummiartiges, leicht lösliches Salz.

Die Verbindungen des Kalis mit Phosphorsäure sind denen des Natrons entsprechend zusammengesetzt, aber wenig zur Krystallisation geneigt. Phosphorsaures Natron-Lithion, wird durch Fällung der Lithionsalze mit phosphorsaurem Natron bei vorherrschender alkalischer Reaction erhalten; weisses, in Wasser sehr schwer lösliches Pulver, in welchem der Natron- und Lithiongehalt nicht constant ist.

Die Verbindung der *c*Phosphorsäure mit 1 At. LiO bildet leicht lösliche Krystallkörner; die mit 2 At. LiO ein lockres, schwer lösliches Pulver.

Doppeltborsaures Natron, *Borax*, $NaO.2BO_3$, findet sich als *Tinkal* mit einer seifenartigen Masse verunreinigt an den Ufern mehrerer Salzseen Ostindiens, welcher durch Behandlung mit $1/400$ Kalk oder mit Aetznatronlauge gereinigt (*raffinirt*) wird, oder man stellt ihn aus freier Borsäure durch Vermischen mit Soda in heisser Lösung dar; krystallisirt mit 10 Atomen Wasser in sechsseitigen Säulen mit dreiflächiger Zuspitzung, schmeckt süsslich laugenhaft, die wässrige Lösung reagirt schwach alkalisch; 100 Th. Wasser lösen bei 0^0 8 Th. krystallisirten Borax auf, bei 100^0 50 Th.; beim Erhitzen schmilzt es, bläht sich bedeutend auf (*Borax usta*) und fällt endlich zu einer farblosen Glasmasse zusammen. Aus einer bis über $+ 56^0$ erwärmten Lösung krystallisirt dieses Salz mit 5 At. Wasser in regelmässigen Oktaëdern.

Das neutrale Salz, $NaO.BO_3$, erhält man durch Zusammenglühen gleicher Aequivalente Borsäure und kohlensauren Natrons; es ist fast unschmelzbar und reagirt stark alkalisch.

Die Kalisalze sind den Natronsalzen analog.

Kieselsaures Kali. In der Natur kommen mehrere Verbindungen von kieselsaurem Kali mit andern Silicaten vor; künstlich lässt sich Kali mit der Kieselsäure fast in jedem Verhältnisse zusammenschmelzen; schmilzt man viel Kieselsäure mit wenig kohlensaurem Kali zusammen, so erhält man eine harte, spröde, farblos-durchsichtige Masse, ohne krystallinischen Bruch, die unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien ist. Wird Kieselsäure mit überschüssigem kohlensaurem Kali zusammengeschmolzen, so treiben

$2SiO_3$ $3CO_2$ aus, wesshalb manche Chemiker die Kieselsäure als aus Si und 2O bestehend annehmen und Si = 14,8 setzen. 2¼ Th. kohlensaures Kali und 1 Th. Kieselsäure geben eine Glasmasse, welche an der Luft Feuchtigkeit anzieht, sich leicht in Wasser löst, alkalisch reagirt (*Liquor silicum*), mit einer Säure versetzt, gallertartige Kieselsäure ausscheidet. 1 Th. Kieselsäure mit 4 Th. Kalihydrat zusammengeschmolzen giebt eine glasige Masse, welche, wenn man bei langsamem Erkalten den innern, noch flüssigen Theil ausfliessen lässt, perlmutterglänzende Krystalle zeigt. Schmilzt man 10 Th. Pottasche mit 15 Th. Quarzpulver und 1 Th. Kohle zusammen, so erhält man ein schwarzgraues Glas, welches sich in 5 Th. Wasser löst und dann beim Abdampfen eine opalisirende, dickflüssige Masse bildet, welche alkalisch schmeckt und reagirt und keine Kohlensäure aus der Luft anzieht; bei langsamem Verdunsten giebt sie eine glasartige Masse von muschlichem Bruch, an der Luft unveränderlich (*Wasserglas*, $(KO)_3 . (SiO_3)_8$.)

Das Natron verhält sich zur Kieselsäure ganz wie das Kali. Das zu technischen Zwecken verwendete Glas ist nie eine rein chemische oder wenigstens nicht eine einfache Verbindung; der Kieselsäuregehalt variirt darin zwischen 45 und 75%; das Glas enthält gewöhnlich Kali und Natron zugleich mit etwas Kalk, ein wenig Thonerde, Eisenoxyd und Bleioxyd. Kalireiches Glas (Kronglas, böhmisches Glas) ist härter und schwerer schmelzbar als natronreiches; Bleioxyd macht das Glas leichter schmelzbar, weniger blasig und ertheilt ihm stärkres Lichtbrechungsvermögen (*Flintglas*, *Krystallglas*); Braunstein und Mennige werden ihm zugesetzt, um es durch Oxydation des Eisenoxyduls farblos zu machen. Durch längeres Weichhalten des Glases in der Hitze wird es weisslich, krystallinisch (*Reaumur'sches Glas*). Zur Fabrikation des Glases wendet man gewöhnlich an: gepulverten Quarz oder Kieselsand und Pottasche mit Kochsalz oder Soda, anstatt der letztern auch schwefelsaures Natron und Kohle.

Ammonium. Ammoniak. Amid.

Ammonium, H_4N, ist nicht ein Metall, sondern ein zusammengesetzter Körper, der in seinen Verbindungen ganz die Eigenschaften eines Alkalimetalles zeigt, so dass, bis auf seine Flüchtigkeit (flüchtiges Alkali), von seinen Verbindungen dasselbe gilt, was im Allgemeinen über die Alkalien gesagt worden ist.

Zersetzt man ein Ammoniaksalz mit Hülfe von Quecksilber durch die galvanische Säule, so erhält man am negativen Pole eine den Amalgamen ähnliche Verbindung von Quecksilber mit Ammonium, das Quecksilber schwillt um sein sechs- bis achtfaches Volumen an, wird beinahe fest, bei 0° in Würfeln krystallisirbar, hart und spröde, blaugrau, behält wenig Metallglanz; sobald es aus dem Kreise der galvanischen Säule entfernt wird, fällt das Quecksilber wieder zusammen und giebt Wasserstoff und Ammoniak aus. Eine ähnliche Verbin-

dung entsteht beim Zusammenbringen von Kaliumamalgam mit Salmiak ($KHg + H_4NCl = KCl + H_4NHg$). Berzelius betrachtet diesen an sich noch hypothetischen Körper als Radical aller Ammoniakverbindungen; insofern nämlich kein Ammoniaksalz ohne Wasser (als wahres Salz) bestehen kann, so ist nach ihm die Basis der Ammoniaksalze $= H_4N + O$, und die aus Ammoniak und Wasserstoffsäuren hervorgegangenen Verbindungen sind nicht wahre Salze, sondern Verbindungen vom Radical der Wasserstoffsäure mit Ammonium ($H_4NCl = H_4N + Cl$, aber nicht $H_3N + HCl$).

Ammoniak, H_3N, findet sich nur selten in der anorganischen Natur vor, häufiger in den thierischen Excretionen (Harn); es bildet sich, wenn Stickstoff und Wasserstoff in *statu nascenti* auf einander wirken, z. B. bei Auflösung von Metallen in Salpetersäure, aber meistens bei der Fäulniss oder der trocknen Destillation stickstoffhaltiger, organischer Substanzen; man erhält es durch Erhitzen von 1 Th. Salmiak mit 2 Th. ungelöschtem Kalk ($H_4NCl + CaO = CaCl + HO + H_3N$). Farbloses Gas, wird sowohl durch Kälte (— 40°), als durch Druck (bei + 10° durch 6½ Atmosphaere), tropfbarflüssig, bei — 90° krystallisirt es, schmilzt aber schon wieder bei — 75°; spec. Gewicht 0,5912, von stechend urinösem Geruch und ätzend scharfem Geschmack; irrespirabel; Wasser nimmt sein 670faches Volumen auf; auch von Alkohol wird es absorbirt; reagirt stark alkalisch, verbrennt nicht in der Luft, wohl aber in Sauerstoff mit gelber Flamme; mit Sauerstoff gemengt und entzündet explodirt es heftig. Die Ammoniakflüssigkeit (*Aetzammoniak, Spiritus salis ammoniaci causticus*), welche nach dem Obigen Ammoniumoxyd enthält, gefriert erst in sehr starker Kälte, und bildet dabei ein dem Kalihydrat analoges Ammoniumoxyd ($H_4N\,O + 5\,HO$), bei der gewöhnlichen Temperatur in offnen Gefässen verliert sie viel Ammoniak.

Das Ammoniak geht mit trocknen, d. h. wasserfreien Säuren eigenthümliche Verbindungen ein, welche meist in Berührung mit Wasser sich schnell in Ammoniumoxydsalze verwandeln; auch vereinigt es sich mit Metalloxyden und deren Salzen, ohne selbst bei Gegenwart von Wasser in Ammoniumoxyd überzugehen.

Die Verbindungen, welche man mit dem Trivialnamen Ammoniaksalze bezeichnet, sind als Ammoniumoxydsalze zu betrachten; denn die Sauerstoffsalze können nicht ohne Wasser bestehen, und die Verbindungen mit Wasserstoffsäuren entsprechen den Haloidsalzen. Diese Ammoniumoxydsalze gleichen den Salzen der Alkalien in vieler Hinsicht, die meisten sind sogar den respectiven Kalisalzen isomorph; doch unterscheiden diese

Salze sich von denen der übrigen Alkalien sehr deutlich dadurch, dass sie sich in der Hitze entweder verflüchtigen oder zersetzen.

Die Salze erkennt man übrigens sehr leicht daran, dass das mit Aetzkali oder Aetzkalk erhitzte Salz ein farbloses Gas entwickelt, welches den eigenthümlichen Geruch des Ammoniaks zeigt, Curcuma bräunt, und an einem in Salzsäure oder Essigsäure getauchten Stäbchen weisse Nebel erzeugt. Die geringsten Mengen können in Flüssigkeiten auch durch phosphorsäurehaltige Molybdaensäure erkannt werden.

Verbindungen des Ammoniums mit Elementen.

Chlorammonium, *Salmiak*, H_4NCl, findet sich selten schon gebildet in der Natur (in vulcanischen Gegenden) vor. Früher wurde der von verbranntem Kameelmist gesammelte Rus, erhitzt und so der Salmiak daraus sublimirt; jetzt sättigt man meist das durch trockne Destillation von Steinkohlen oder thierischen Stoffen erhaltene unreine kohlensaure Ammoniak mit Schwefelsäure, oder zersetzt es mit schwefelsaurem Eisenoxydul, dampft die Lösung des schwefelsauren Ammoniaks ab, erhitzt sie stark (um das empyreumatische Oel zu entfernen), und behandelt das so gereinigte und mit Kochsalz gemengte schwefelsaure Ammoniak in Sublimationsgefässen. Oktaëder oder weisse, fasrige, zähe Stücken, von stechend salzigem Geschmack, ohne Geruch, luftbeständig, ohne Zersetzung sublimirbar, löst sich in 3 Theilen kaltem Wasser unter Kälteentwicklung; auch in Weingeist löslich. Brom, Iod und Fluor gehen mit Ammonium ähnliche Verbindungen ein.

Mit Schwefel verbindet sich das Ammonium in denselben Verhältnissen, wie Kalium; man stellt diese Verbindungen durch Erhitzen von Salmiak mit dem entsprechenden Schwefelkalium dar (z. B. $KS_5 + H_4NCl = KCl + H_4NS_5$). Vier- und fünffach Schwefelammonium, H_4NS_4 und H_4NS_5, sind krystallisirbar. Es giebt selbst ein siebenfach Schwefelammonium (H_4NS_7), welches durch Abdunstung von Schwefelammonium aus dem Fünffachschwefelammonium in schönen rothen Krystallen erhalten wird. Das Einfachschwefelammonium, H_4NS, durch unmittelbare Vereinigung von 1 Vol. Schwefelwasserstoff und 2 Vol. Ammoniak dargestellt, bildet farblose, sublimirbare Krystalle, die sich an der Luft zersetzen; dieser Körper ist eine Schwefelbase und verbindet sich mit elektronegativen Schwefelmetallen. Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, $H_4NS + HS$ (Schwefelwasserstoff-Ammoniak), durch Vereinigung gleicher Volumina Ammoniak und Schwefelwasserstoff oder durch Leiten von Schwefel-

wasserstoff in Aetzammoniak erhalten, bildet im wasserfreien Zustande dünne, farblose Blättchen, welche sehr flüchtig sind; an der Luft Sauerstoff anziehend, werden sie gelb ($H_4NS + HS + O = HO + H_4NS_2$); die Lösung dieses Körpers ist farblos, entwickelt mit Säuren Schwefelwasserstoff und scheidet nur dann Schwefel ab, wenn die Flüssigkeit gelb geworden ist, d. h. sich zersetzt hat (Talkerdesalze dürfen dadurch nicht gefällt werden).

Das *hepar sulphuris volatile* (*Spiritus Beguini, Liquor fumans Boylii*) ist eine der höhern Schweflungsstufen des Ammoniums; man erhält sie durch Destillation von 2 Th. Salmiak, 2 Th. gelöschtem Kalk und 1 Th. Schwefel, nachdem man 3 Th. Wasser vorgeschlagen hat; eine dunkelorangefarbne, ölartige Flüssigkeit, von widerlichem Geruche, raucht an der Luft; Säuren fällen daraus Schwefelmilch.

Ammoniumoxydsalze.

Kohlensaures Ammoniak. Durch unmittelbare Vereinigung von 2 Vol. Ammoniak und 1 Vol. Kohlensäure bildet sich ein weisser krystallinischer Körper ($H_3N . CO_2$), welcher sich an der Luft sowohl als im Wasser in anderthalbkohlensaures Ammoniak verwandelt. Letzteres Salz $(H_4NO)_2 . (CO_2)_3$ erzeugt sich bei der trocknen Destillation thierischer Körper.

Mit viel stinkendem Oel verunreinigt; in diesem Zustande ist es braungelb und in Wasser schwerer löslich als das reine Salz; zu pharmaceutischem Gebrauche wird es mit 2 Th. Kreide und mit dem 8ten Th. Kohle gemengt und sublimirt; das *Hirschhornsalz* (*Ammon. pyro-oleosum, Sal cornu cervi*) ist ziemlich weiss, fest, nicht krystallinisch, erst durch wiederholte Sublimation mit thierischer Kohle kann es vollkommen vom Empyreuma befreit werden.

Um es rein zu erhalten bedient man sich des Salmiaks, indem man diesen mit $1^1/_2$ Theil Kreide mengt und glüht ($3 H_4NCl + 3 CaO . CO_2 = 3 CaCl + (H_4NO)_2 . (CO_2)_3 + H_3N + HO$. Es krystallisirt in Rhombenoktaëdern, bildet aber gewöhnlich dichte, weisse, durchscheinende Massen, riecht stechend ammoniakalisch, bräunt Curcuma, verwandelt sich an der Luft in doppeltkohlensaures Ammoniak, $H_4NO . 2 CO_2 + HO$; dieses erhält man auch, wenn man in eine gesättigte Auflösung des vorigen Salzes Kohlensäure leitet, so lange noch etwas davon aufgenommen wird; sechsseitige Säulen, von sehr schwach alkalischer Reaction, zersetzt sich beim Erhitzen in Kohlensäure und anderthalbkohlensaures Ammoniak.

Salpetersaures Ammoniak, $H_4NO . NO_5$ (*Nitrum flammans*), aus kohlensaurem Ammoniak und Salpetersäure bereitet; dünne, biegsame Nadeln, von scharf bitterm Geschmack, an feuchter Luft zerfliesslich; bei 250° zerfällt es in Stickstoffoxydul und Wasser; schnell bis 300° erhitzt,

zersetzt es sich unter Feuererscheinung; löst sich in 0,5 Wasser von 18°; bei schneller Lösung bindet es viel Wärme, und wird darum zu Kältemischungen benutzt.

Salpetrigsaures Ammoniak, $H_4NO . NO_3$, aus salpetrigsaurem Bleioxyd und schwefelsaurem Ammoniak dargestellt; zerlegt sich beim Kochen seiner Lösung in Stickstoff und Wasser.

Schwefelsaures Ammoniak, $H_4NO . SO_3$, aus kohlensaurem Ammoniak und Schwefelsäure bereitet, bildet prismatische Krystalle (deren Grundform eine rhombische Säule ist [isomorph dem schwefelsauren Kali]), von scharf bitterm Geschmack, nur an warmer Luft etwas verwitternd, wird erst bei sehr hoher Temperatur zerlegt in Stickstoff, Wasser und schwefligsaures Ammoniak; findet sich am Vesuv als Mascagnin.

Durch unmittelbare Vereinigung wasserfreier Schwefelsäure mit Ammoniakgas bildet sich ein schwefelsaures Ammoniak ohne Wasser, welches in wässriger Lösung sich nicht wie das wasserhaltige Salz verhält, z. B. durch Chlorbarium nur allmählich getrübt wird.

Doppeltschwefelsaures Ammoniak, $H_4NO . 2SO_3 + HO$, isomorph dem entsprechenden Kalisalze.

Phosphorsaures Ammoniak, einfaches, $(H_4NO_2) . HO . PO_5$, schiefe rhombische Säulen, von alkalischer Reaction, verwittert etwas an der Luft und verliert Ammoniak; zweifaches, $H_4NO . (HO)_2 . PO_5$, luftbeständige, quadratische Säulen oder Oktaëder; durch Glühen verlieren beide Salze das Ammoniak, Phosphorsäure bleibt zurück.

Phosphorsaures Natron-Ammoniak, $NaO . H_4NO . HO . PO_5 + 8 HO$ (*Sal microcosmicum, sal fusibile urinae*) findet sich im menschlichen Harn, so wie auch schön krystallisirt in manchem Guano als *Stercorit*, rein bereitet man es durch unmittelbare Vereinigung von phosphorsaurem Natron und phosphorsaurem Ammoniak; gewöhnlich erhält man es kochsalzhaltig aus 6 Theilen krystallisirtem phosphorsaurem Natron, 2 Theilen Wasser und 1 Theile Salmiak; farblose Tafeln, welche an der Luft Wasser und Ammoniak verlieren; beim Erhitzen giebt das Salz Ammoniak aus und schmilzt zu einem klaren Gase von saurem phosphorsaurem Natron.

Amid, H_2N, ist ein noch nicht isolirter Körper, welcher in seinen Verbindungen meistens einem nicht metallischem Elemente gleicht, Chlor, Sauerstoff, Schwefel u. s. w. vertreten kann, aber im Allgemeinen weit geringere Verwandschaften als diese Elemente zeigt. Man kennt Verbindungen dieses zusammengesetzten Körpers mit Metallen sowie auch mit andern zusammen-

gesetzten Körpern, in denen er jedoch nur die Stelle des Sauerstoffs oder Chlors zu vertreten scheint. Bringt man Kalium mit trocknem Ammoniakgas zusammen, so bildet sich unter Entwicklung von Wasserstoff eine olivengrüne Substanz, *Kaliumamid*, ($H_3N + K = KH_2N + H$). Setzt man zu Quecksilberchloridlösung Ammoniak, so bildet sich Salmiak und eine Verbindung von Quecksilberchlorid mit *Quecksilberamid* ($Hg_2Cl_2 + H_6N_2 = H_4NCl + HgCl + HgH_2N$). Gewöhnlich vertritt aber das Amid ein Aequ. Sauerstoff in organischen und anorganischen Säuren; diese Verbindungen entstehen, wenn aus dem Ammoniumoxyd 1 HO austritt und 1 Aequ. Wasserstoff des Ammoniaks sich mit 1 Aequ. Sauerstoff der Säure zu Wasser vereinigt, *Oxamid* z. B. aus oxalsaurem Ammoniak = $H_4NO \cdot C_2O_3 = H_2N \cdot C_2O_2 + 2\,HO$; man vergleiche ausser den angeführten Körpern *Benzamid*, *Harnstoff* u. s. w.

Barium. *Ba.* Strontium. *Sr.* Calcium. *Ca.*

Diese Körper finden sich in der Natur häufig als Oxyde an Säuren gebunden vor. Man bereitet die Metalle dadurch, dass man das mit Wasser zu einem Teige gemachte Oxyd in Berührung mit Quecksilber der Wirkung der Volta'schen Säule aussetzt, oder durch Erhitzen der Oxyde mit Kalium. Diese 3 Metalle sind einander sehr ähnlich, wie sich aus den oben angeführten allgemeinen Eigenschaften der Metalle ergiebt; Barium ist weiss, sehr glänzend, schmilzt vor dem Glühen, schwer zu verflüchtigen; Strontium grauweiss, weniger glänzend, schmilzt schwerer als Barium; Calcium silberweiss.

OXYDE.

Alkalische Erden, BaO, SrO, CaO. Man erhält sie durch Glühen ihrer salpetersauren Salze für sich, oder durch Behandeln ihrer mit Kohle gemengten, kohlensauren Salze in der Weissglühhitze. Den Aetzkalk erählt man im Grossen auch ohne Hinzufügung von Kohle aus kohlensaurem Kalk (Kalkstein, Marmor) durch bloses Glühen; indessen muss hierbei ein Luftwechsel zwischen den glühenden Kalktheilchen stattfinden; im Kleinen bewerkstelligt man denselben durch Hindurchführen von Wasserdämpfen. Die Hydrate der alkalischen Erden erhält man durch Digestion der Schwefelmetalle mit Kupferoxyd.

Der **Baryt** ist grauweiss, hart, spec. Gew. über 4,0, schmilzt nur im Knallgasgebläse, ist sehr giftig; das **Barythydrat**, BaO . HO, ist weiss, schmilzt in der Rothglühhitze, verliert sein Wasser dabei nicht; aus seiner kochenden Lösung schiessen beim Erkalten Prismen an, BaO + 8 HO; löst sich in 20 Theilen kaltem, in 2 Theilen kochendem Wasser.

Strontian bildet mit Wasser auch ein Hydrat, SrO . HO, welches mit 8 HO in vierseitigen Tafeln oder Nadeln krystallisirt; das Hydratwasser wird durch Glühhitze nur langsam ausgetrieben, natürlich aber leicht das Krystallwasser.. Die Krystalle lösen sich in 50 Theilen kaltem, 2,4 heissem Wasser.

Kalk ist weiss, leicht zerreiblich, spec. Gewicht = 2,3, weniger ätzend als Baryt und Strontian, löst sich weit schwerer in heissem (in 1300 Theilen), als in kaltem (in 700 Theilen) Wasser, bildet ein in sechsseitigen Prismen krystallisirendes Hydrat, CaO . HO, welches beim Glühen leicht sein Hydratwasser verliert.

Diese drei Oxyde sind sehr starke Basen und bilden mit Säuren Salze, durch welche sich noch am besten diese Körper selbst unterscheiden lassen.

Lässt sich aber noch nicht aus den Eigenschaften eines Salzes ersehen, welche von diesen drei Basen zugegen ist, so kann man sich folgender Hülfsmittel zu ihrer Unterscheidung bedienen: **Barytsalze** werden aus ihren Lösungen durch Kieselflusssäure, Iodsäure und unterschwefligsaures Natron gefällt, nicht aber Strontian und Kalk; Barytsalze färben meist die Alkoholflamme hellgrün, Strontiansalze purpurroth und Kalksalze rosenroth; **Kalksalze** werden aus den verdünntesten Lösungen noch durch Sauerkleesäure gefällt. Die verschiedene Löslichkeit der schwefelsauren Salze dieser Basen und die vom Kalk zum Strontian und Baryt graduell zunehmende Verwandtschaft der Schwefelsäure hat zu folgendem Unterscheidungsmittel Anlass gegeben: man setzt zur Lösung des fraglichen Körpers eine gesättigte Lösung von schwefelsaurem Kalk (1 Th. löst sich in 461 Th. Wasser); ist Baryt oder Strontian vorhanden, so trübt sich die Flüssigkeit von ausgeschiedenem schwefelsaurem Baryt oder Strontian; um diese zu unterscheiden, fügt man dann eine Lösung von schwefelsaurem Strontian (1 Th. löst sich in 3600 Th. Wasser) hinzu, eine hierdurch hervorgebrachte Trübung kann nur von schwefelsaurem Baryt herrühren.

Hyperoxyde (1 At. Rad. mit 2 At. Sauerstoff). Nur das **Bariumhyperoxyd** ist im wasserfreien Zustande bekannt; es entsteht durch Verbrennen von Barium oder Erhitzen von Baryt in Sauerstoff, oder durch Ueberleiten von atmosphaerischer Luft über glühenden Baryt; das Hydrat erhält man, wenn wasserfreier Baryt auf schmelzendes chlorsaures Kali gestreut und die erkaltete Masse mit Wasser ausgezogen wird; **Strontium- und Calciumhyperoxyd** entstehen, wenn man Strontian oder Kalk in Wasserstoffhyperoxyd bringt; das **Bariumhyperoxyd** ist schmutzig

grau, verliert nur in starker Glühhitze den Sauerstoff, unter lebhafter Lichterscheinung, wenn Kohlenoxyd oder schweflige Säure darüber geleitet wird; das Hydrat, BaO . 6 HO, bildet krystallinische Schuppen, wird schon im Kochen mit Wasser zersetzt; Strontiumhyperoxydhydrat besteht aus glänzenden Schuppen, das Hydrat der Calciumverbindung ist in Wasser unlöslich und zersetzt sich allmählich in demselben.

Verbindungen mit andern Elementen.

Chlorbarium, (*Terra ponderosa salita*) BaCl, erhält man durch Zersetzung von Schwefelbarium oder kohlensaurem Baryt mit Salzsäure, oder durch Glühen von 2 Theilen schwefelsaurem Baryt mit 1 Theil Chlorcalcium; krystallisirt mit 2 Atomen Wasser in geraden rhombischen Säulen oder dünnen Blättchen von bitterlich scharfem Geschmack, giftig, luftbeständig, verknistert in der Hitze, schmilzt beim Rothglühen, feuerbeständig, in Alkohol und in Salzsäuren fast unlöslich; 100 Theile Wasser lösen bei 0° 32,62 Theile trocknes Chlorbarium auf, und bei jedem Grad darüber 0,2711 Theile mehr. 1 Theil Chlorbarium braucht 8108 Theile Alkohol von 99% in der Kälte und 4857 Theile in der Wärme zur Lösung.

Chlorstrontium krystallisirt mit 6 Atomen Wasser in langen Säulen, schmeckt bitter, wird an der Luft feucht, schmilzt beim Glühen, in 24 Theilen Alkohol von 99% löslich; 100 Theile kaltes Wasser lösen 133,3 Theile davon auf.

Chlorcalcium findet sich im Meerwasser und in einigen Mineralwässern, wird meist als Nebenproduct bei der Ammoniakbereitung gewonnen. Beim Abdampfen einer Chlorcalciumlösung bis zur Syrupdicke erhält man während des Erkaltens sechsseitige, gestreifte Säulen mit 6 Atomen Krystallwasser; beim Erhitzen schmelzen die Krystalle, und hinterlassen nach Austreibung alles Wassers eine glasartige, farblose, durchscheinende Masse, welche, wenn sie vorher den Sonnenstrahlen ausgesetzt war, einige Zeit im Dunkeln leuchtet; die Krystalle und die Glasmasse ziehen aus der Luft sehr schnell Wasser an und zerfliessen; wasserfreies Chlorcalcium erhitzt sich mit Wasser, wasserhaltiges löst sich in Wasser unter Kälteentwicklung auf; 100 Theile Wasser lösen im Sieden (bei + 179,°5) 325 Theile wasserfreies Chlorcalcium auf; die alkoholische Lösung verbrennt mit gelbrother Flamme. Kocht man eine Chlorcalciumlösung mit Kalkhydrat, so scheiden sich beim Erkalten dünne silberglänzende Nadeln von Calcium-

oxychlorid (*viertel salzsaurem Kalk*), $CaCl + 3\,CaO + 16\,HO$, ab; durch Alkohol und Wasser werden dieselben wieder zerlegt.

Fluorcalcium, $CaFl$, *Flussspath*, findet sich in der Natur häufig, krystallisirt in Würfeln und Oktaëdern, leuchtet beim Erhitzen sehr stark im Dunkeln, schmilzt erst in sehr starker Glühhitze, wird durch Schwefelsäure beim Erhitzen sehr leicht zersetzt, nicht aber durch Kochen mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien; das künstlich bereitete Fluorcalcium ist ein weisses, in 26923 Theilen Wasser lösliches Pulver.

Schwefelbarium, BaS, wird bereitet durch Glühen von schwefelsaurem Baryt mit Kohle und Mehlkleister oder Oel, oder von Aetzbaryt mit Schwefel und Auslaugen der erkalteten Masse, oder durch Erhitzen von Aetzbaryt in Schwefelwasserstoff; es bildet farblose, körnige Krystalle mit 6 Atomen Krystallwasser von ätzendem Geschmack, wird an der Luft gelb.

Schwefelwasserstoff-Schwefelbarium, $BaS\,.\,HS$, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Barytwasser, wasserhelle vierseitige Säulen; ist in der Lösung des Schwefelbariums in Wasser enthalten ($2\,BaS + 2\,HO = BaO\,.\,HO + BaS\,.\,HS$) und krystallisirt daraus nach dem Barythydrat und den Oxysulphureten.

Aus den Schwefelbariumlösungen setzen sich sehr bald schuppige Krystalle von Oxysulphuret ab [$4(BaO\,.\,10HO) + 3(BaS\,.\,6HO)$]; ein andres Oxysulphuret setzt sich nach längerm Stehen in farblosen durchsichtigen Tafeln oder Hexagondodekaëdern ab [$BaO\,.\,10HO + 3(BaS\,.\,6HO)$]. Fünffach-Schwefelbarium, BaS_5, bildet sich beim Kochen von Schwefelbarium mit viel Schwefel; amorph, in Wasser und Alkohol löslich.

Schwefelstrontium, SrS, verhält sich wie die Barytverbindung.

Schwefelcalcium, auf ähnliche Weise wie Schwefelbarium dargestellt, ist weiss mit einem Stich ins Rothe, leuchtet im Dunkeln noch einige Zeit, wenn es vorher dem Sonnenlichte ausgesetzt war; verwandelt sich in kochendem Wasser langsam in sich lösendes Hydrothionschwefelcalcium ($CaS\,.\,HS$), welches beim Abdampfen krystallisirt erhalten wird, und in ungelöstes Kalkhydrat.

Man hat übrigens noch dargestellt: Zweifach-Schwefelcalcium, $CaS_2 + 3HO$, welches in rothgelben Nadeln oder Prismen krystallisirt; Fünffach-Schwefelcalcium, CaS_5, von schön gelber Farbe, amorph, in Alkohol löslich, und Calciumoxysulphuret, $CaS\,.\,CaO$, die unlösliche Verbindung, welche bei der Sodafabrication gewonnen wird.

Phosphorcalcium, CaP, wird erhalten, wenn über glühenden Kalk Phosphordämpfe geleitet werden ($8\,CaO + 6\,P = (CaO)_3\,PO_5 + 5\,CaP$); das Phosphorcalcium ist zinnoberroth, härter als Stahl, in trockner Luft unveränderlich, durch Wasser zerfällt es in Kalkerde und flüssigen Phosphorwasserstoff; durch Salzsäure bildet sich Phosphorhydrür und Phosphorwasserstoffgas (mit ver-

dünnter selbstentzündliches, mit concentrirter dagegen nicht selbstentzündliches).

Salze.

Salpetersaurer Baryt, $BaO . NO_5$, wird am besten dargestellt, wenn man Schwefelbarium mit verdünnter reiner Salpetersäure zerlegt oder wenn man eine in der Kälte gesättigte Lösung von Schwefelbarium mit einer ebenso gesättigten Lösung von salpetersaurem Natron heiss zersetzt; der salpetersaure Baryt scheidet sich dann in kleinen Krystallen aus; wasserfreie Oktaëder, luftbeständig, beim Erhitzen decrepitirend schmelzend und endlich Bariumoxyd hinterlassend, unlöslich in Alkohol und Salpetersäure. 100 Theile Wasser lösen bei 0^0 5 Theile, bei $101^0,6$ aber 36 Theile davon auf.

Salpetersaurer Strontian bildet entweder wasserfreie luftbeständige Oktaëder oder wasserhaltige (5 Atome) schiefe rhombische Säulen, welche sehr leicht verwittern, unlöslich in Alkohol.

Salpetersaurer Kalk kommt in manchen Brunnenwässern vor, findet sich als *Nitrocalcit* $= CaO . NO_5 + HO$, bildet sich in Salpeterplantagen, krystallisirt nur schwierig in langen sechsseitigen Säulen mit 4 Atomen Wasser; zerfliesst äusserst leicht; wird durch Glühen zum Theil zersetzt, durch Bestrahlung im Dunkeln leuchtend. 100 Theile Wasser lösen beim Siedepunkte der gesättigten Lösung ($+ 151^0$) 362,8 Theile wasserfreies Salz auf.

Kohlensaurer Baryt, $BaO . CO_2$, kommt in der Natur als *Witherit* in sechsseitigen Säulen mit sechsflächiger Zuspitzung vor; der künstliche, durch Fällen einer Barytlösung mit kohlensaurem Alkali erhalten, ist ein weisses Pulver, welches in 14137 Theilen kalten und 15421 Th. siedenden (bei Gegenwart von Ammoniak ist dieses Salz noch weit unlöslicher, in 141000 Theilen) Wasser löslich ist, leichter aber in kohlensäurehaltigem Wasser, verliert beim heftigsten Glühen wenig Kohlensäure, wohl aber im Wasserdampfstrom.

Kohlensaurer Strontian findet sich natürlich als *Strontianit* in rhombischen Säulen; der künstliche ist ein weisses Pulver, welches erst von 18045 Theilen kalten Wassers gelöst wird, in Ammoniak noch schwerer löslich.

Kohlensaurer Kalk kommt in der Natur als *Kreide*, *Tropfstein*, *Kalkstein*, *Marmor*, deutlich auskrystallisirt in dimorphen Ge-

stalten vor: als *Kalkspath* in stumpfen Rhomboëdern, spec. Gew. 2,7, doppelte Strahlenbrechung, und als *Arragonit;* dieser krystallisirt in sechsseitigen Prismen, spec. Gew. 2,91, ritzt Kalkspath.

Rose erhielt durch Fällung von kohlensaurem Kalk aus kalten Lösungen mikroskopische Kalkspathkrystalle, aus heissen Lösungen aber die Form des Arragonits.

Das künstliche Salz ist ein weisses Pulver, in kohlensäurehaltigem Wasser löslich; übrigens bedarf es 10600 Theile kalten und 8834 Theile siedenden Wassers zur Lösung, bei Gegenwart von Ammoniak sind aber 65246 Theile Wasser zur Lösung nöthig. Löst man Aetzkalk in Zuckerwasser auf, so scheiden sich an der Luft allmählich spitze Rhomboëder von kohlensaurem Kalk mit 5 Atomen Krystallwasser aus. Mit kohlensaurem Natron findet sich der kohlensaure Kalk im *Gaylussit*, $NaO . CO_2 + CaO . CO_2 + 5 HO$.

Unterchlorigsaurer Kalk, $CaO . ClO$, kann durch Sättigen von Kalk mit unterchloriger Säure erhalten werden. Der sogenannte *Chlorkalk*, *Calcarea chlorinica*, wird gewöhnlich als ein Gemenge dieses Salzes mit Calciumchlorid ($CaCl + CaO . ClO$) angesehen; man lässt zu seiner Darstellung bei möglichst niederer Temperatur Chlorgas auf trocknes Kalkhydrat so lange einwirken, als noch etwas Gas absorbirt wird. Weisses Pulver, von chlorähnlichem Geruch, zieht an der Luft Wasser und Kohlensäure an, löst sich in Wasser unter Zurücklassung von Aetzkalk und starker Entwicklung von Chlor; er bleicht organische Stoffe, durch Kochen mit Wasser bildet er chlorsauren Kalk.

Schwefelsaurer Baryt, $BaO . SO_3$, *Schwerspath*, dessen Grundform ein rhombisches Prisma ist, findet sich in der Natur oder wird durch Zusammenschmelzen von schwefelsaurem Kali mit Chlorbarium gewonnen; der gefällte ist ein weisses, schweres Pulver, geschmacklos, nicht giftig, äusserst schwer schmelzbar, feuerbeständig, in Wasser und Säuren, concentrirte Schwefelsäure ausgenommen, unlöslich.

Schwefelsaurer Strontian bildet als *Coelestin*, oder auf trocknem Wege dargestellt, gerade rhombische Säulen, der gefällte ist ein weisses, geschmackloses Pulver, schmilzt in heftiger Hitze; löst sich in 3600 Theilen kaltem Wasser, noch schwerer in säurehaltigem Wasser.

Schwefelsaurer Kalk findet sich wasserfrei vor als *Anhydrit* in rhombischen Säulen, als *Gypsspath*, *Alabaster*, *Fraueneis* mit 2 Atomen Wasser verbunden in geschobenen vierseitigen Tafeln oder recht-

winkligen Säulen; künstlich bildet er auf trocknem Wege dargestellt rhombische Säulen, oder aus Lösungen erhalten, ein weisses Pulver oder sehr kleine Nadeln; verliert über 100° das Krystallwasser, und nimmt es beim Befeuchten mit Wasser wieder auf, verliert aber diese Eigenschaft, wenn er sehr stark geglüht worden war; schmilzt leichter als die vorangehenden Sulphate, besonders leicht aber mit Flussspath zu einem Email. 100 Theile Wasser lösen bei 0° 0,205 Theile wasserfreien Gyps auf, bei + 20° 0,254 Theile, bei 100° aber nur 0,217 Theile. Mit schwefelsaurem Natron findet sich der Gyps im *Glauberit* = $NaO . SO_3 + CaO . SO_3$.

Doppeltschwefelsaurer Baryt wird, wenn geglühter schwefelsaurer Baryt mit Schwefelsäure gelind digerirt wird, in körnigen Krystallen ($BaO . SO_3 + HO . SO_3$) erhalten; an der Luft ziehen diese Krystalle 2 At. Wasser an, und verwandeln sich in seidenglänzende Nadeln; durch Wasser wird das Salz zersetzt. Ebenso lässt sich saurer schwefelsaurer Kalk darstellen.

Phosphorsaurer Baryt, $(BaO)_2 . HO . PO_5$, wird erhalten durch Fällung von Barytsalzen mit *c* phosphorsaurem Natron; der dreibasische dagegen, $(BaO)_3 . PO_5$, wenn dem Barytsalze vorher Ammoniak zugesetzt war.

Phosphorsaurer Kalk, zweibasischer, $(CaO)_2 . HO . PO_5$, man erhält ihn nur, wenn man in eine Lösung von Chlorcalcium eine Lösung von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron tröpfelt, nicht umgekehrt; bildet ein weisses, krystallinisches, in Wasser unlösliches Pulver, welches 3 Atome Krystallwasser enthält. Dreibasisch phosphorsaurer Kalk. $(CaO_3) . PO_5$ findet sich mit Chlorcalcium verbunden als *Apatit* in sechsseitigen Säulen, so wie auch in dichtem Zustande als *Phosphorit*, ferner im Skelet der Wirbelthiere, wird künstlich erhalten durch Kochen des vorigen Salzes mit Aetznatron, oder wenn eine mit Ammoniak in grossem Ueberschuss vermischte Lösung von Chlorcalcium mit phosphorsaurem Ammoniak niedergeschlagen wird, ohne den gelösten Kalk vollständig zu fällen. Saurer phosphorsaurer Kalk, $CaO . (HO)_2 . PO_5$, durch Auflösen des neutralen Salzes in Salzsäure oder Salpetersäure und Abdampfen erhalten, bildet kleine Schuppen, schmeckt und reagirt sauer, wird an der Luft feucht und schmierig, löst sich in Wasser, Alkohol zieht Phosphorsäure aus, schmilzt in der Rothglühhitze, indem er unter Wasserverlust in metaphosphorsauren Kalk übergeht, und giebt mit Kohle geglüht Phosphor.

Kalk geht noch einige andre, weniger genau untersuchte Verbindungen ein. Baryt und Strontian verbinden sich auch in mehreren Verhältnissen mit Phosphorsäure.

Pyrophosphorsaurer Kalk geht mit Kali, Natron oder Lithion unlösliche Verbindungen ein, wenn er mit dem entsprechendem kohlensaurem Alkali oder Alkalichlorid geglüht wird; diese Verbindungen enthalten auf 2 At. Kalk 1 At. Alkali, also z. B. $NaO . (CaO)_2 . PO_5$. Aehnliche unlösliche Verbindungen bilden phosphorsaurer Baryt und Strontian.

Die Verbindungen dieser Basen mit Arsensäure verhalten sich ähnlich den phosphorsauren Salzen. **Arsensaurer Kalk** findet sich in der Natur als *Pharmakolith* $(CaO)_3 . AsO_5 + 6 HO$, als *Haidingerit* $(CaO)_2 . HO . AsO_5 + 2 HO$ und im *Pikropharmakolith* $= \left.\begin{matrix}(CaO)_5\\(MgO)_5\end{matrix}\right\} . AsO_5 + 12 HO$.

Verbindungen von **Kieselsäure** mit **Baryt** und **Kalk** kommen im Mineralreiche sehr zahlreich und zwar in verschiedenen Proportionen (*Tafelspath* $(CaO)_3 . (SiO_3)_2$; *Gurolith* $CaO . SiO_3$; *Okenit* $(CaO)_3 . (SiO_3)_4 + 6 HO$ u. s. w.) und meist mit andern Silicaten verbunden vor (*Brewsterit*, *Barytharmotom* u. s. w.).

Magnesium. *Mg*.

Dieser Körper findet sich stets an Sauerstoff gebunden in der Natur vor; man erhält ihn aus Chlormagnesium durch Kalium oder durch den galvanischen Strom; er ist silberweiss, metallglänzend, zinnhart und dehnbar, spec. Gew. = 1,743, schmilzt in der Rothglühhitze, bleibt in trockner Luft unverändert, überzieht sich in feuchter Luft mit Talkerdehydrat, verbrennt bei der Rothglühhitze an der Luft mit Funkensprühen, in Sauerstoff mit ausserordentlichem Glanz, zersetzt das Wasser im Kochen.

OXYDE.

Magnesiumoxyd, ***Magnesia***, ***Talkerde***, ***Bittererde***, MgO, kommt in der Natur wasserfrei in Oktaëdern krystallisirt, wiewohl selten, als ***Periklas*** vor; man erhält es durch Glühen der kohlensauren Talkerde (*Magnesia usta*); weisses, lockres Pulver, unschmelzbar, feuerbeständig, bildet mit Wasser ein **Hydrat**, welches zuweilen unter dem Namen *Brucit* in der Natur krystallisirt vorkommt, MgO . HO, löst sich in 55368 Th. kaltem Wasser, schwerer noch in heissem, bräunt feuchtes Curcumaepapier; das künstliche Hydrat zieht aus der Luft allmählich Kohlensäure an. Die Talkerde bildet mit Säuren Salze, von denen die löslichen bitter schmecken.

Diese Salze werden aus ihren Lösungen **nicht** gefällt durch Schwefelwasserstoff, Schwefelwasserstoff-Ammoniak, Kaliumeisencyanür und anderthalbkohlensaures Ammoniak, während Aetzkali, Aetzammoniak und kohlensaures Natron oder Kali weisse Niederschläge bewirken; befinden sich neben der Talkerde noch Ammoniaksalze in Lösung, so ist die Fällung durch erwähnte Alkalien unvollständig oder sie kommt gar nicht zum Vorschein; das kohlensaure Ammoniak bewirkt nur dann eine Fällung, wenn das Talkerdesalz mit

dem Reagens gekocht wird. oder bei Gegenwart gewisser Säuren (Phosphorsäure, Arsensäure, Flusssäure); häufig wendet man zur Praecipitation der Talkerde phosphorsaures Natron mit Ammoniak an. Talkerdesalze, mit einer Lösung von salpetersaurem Kobaltoxyd befeuchtet und vor dem Löthrohre geglüht, liefern blassrosenrothe Pulver.

Verbindungen mit andern Elementen.

Chlormagnesium, MgCl, erhält man, wenn Chlorgas oder Salzsäuregas über glühende Talkerde geleitet wird, oder wenn man eine Auflösung von Magnesia in Salzsäure mit Salmiak versetzt, abdampft und glüht; weiss, perlmutterglänzend, leicht schmelzbar, zerfliesslich, erhitzt sich mit Wasser; die wässrige Lösung zersetzt sich beim Abdampfen in entweichende Salzsäure und zurückbleibende Talkerde. Nur schwierig erhält man diesen Körper in Nadeln mit 6 Atomen Wasser krystallisirt; bei 280° verliert er Salzsäure und bildet 2 MgCl + MgO . HO; bei noch höherer Temperatur aber MgCl + 2 MgO, er verbindet sich leicht mit den Chloriden der Alkalien. Brommagnesium findet sich im Meerwasser und in einigen Salzsoolen, ist krystallisirbar, verhält sich fast ganz wie die Chlorverbindung.

Schwefelmagnesium, MgS, mit Talkerde gemengt, durch Glühen von schwefelsaurer Talkerde mit Kienrus oder rein aus Talkerdehydrat und Schwefelwasserstoff erhalten, bildet trocken eine weisse, leicht zerreibliche Masse, als Hydrat ist es schleimig, löslich in Wasser als Hydrothion-Schwefelmagnesium unter Zurücklassung von Talkerde.

Salze.

Kohlensaure Talkerde; neutrale, MgO . CO_2, kommt in der Natur als *Magnesit* (selten krystallisirt in Rhomboëdern) vor; künstlich erhält man sie, wenn man das basische Salz mit Wasser anrührt und Kohlensäure hindurchleitet, bis sich alles aufgelöst hat; beim freiwilligen Verdunsten dieser Flüssigkeit schiesst das neutrale Salz mit 3 Atomen Wasser in sechsseitigen Prismen an, welche an der Luft verwittern, indem sie Wasser und Kohlensäure verlieren; in kaltem Wasser zersetzt es sich in das basische und saure Salz, in kochendem aber entweicht Kohlensäure und nur das basische Salz bleibt zurück.

Bemerkenswerth ist, dass die natürliche kohlensaure Talkerde, der *Magnesit*, von concentrirten Säuren nicht zersetzt wird, ausser wenn das feinpulverisirte Salz mit concentrirter Salzsäure lange digerirt wird.

Das saure Salz findet sich häufig in Mineralwässern, kommt nur in Auflösung vor und zersetzt sich beim Kochen in Kohlensäure und basisch kohlensaure Talkerde, *Magnesia alba*, 3 MgO . CO_2 . HO + MgO . HO, welche Verbindung auch natürlich als *Hydromagnesit* vorkommt.

Die neutrale kohlensaure Talkerde kommt in verschiedenen Verhältnissen vor, mit kohlensaurem Kalk verbunden natürlich als *Bitterspath* = MgO . CO_2 + CaO . CO_2.

Setzt man zu einem Talkerdesalze ein kohlensaures fixes Alkali (Natron oder Kali), so bildet sich ursprünglich basisch kohlensaure Talkerde und ein saures Salz, letzteres bleibt in Lösung und wird erst durch Kochen zersetzt; daher muss zur Darstellung des fraglichen Salzes eine Lösung von schwefelsaurer Talkerde kochend durch kohlensaures Kali gefällt werden. Weisses, sehr lockres, leichtes Pulver, in Wasser unlöslich.

Salpetersaure Talkerde, MgO . NO_5, findet sich mit 1 Atom Wasser als Nitromagnesit, gelöst in der Salpeterrohlauge, krystallisirt in rhombischen Säulen mit 6 Atomen Wasser, von welchem sie durch Erhitzen 5 Atome verliert; von dem sechsten Atom lässt sie sich nicht ohne gleichzeitige Zersetzung der Salpetersäure befreien; sie ist sehr zerfliesslich.

Schwefelsaure Talkerde, *Bittersalz*, *Sal amarum*, MgO . SO_3, findet sich in den sogenannten Bitterwässern, in denen sie wahrscheinlich dadurch entstanden ist, dass Gypslösungen Lager von kohlensaurer Magnesia (Mergel, Dolomit) durchdrangen, in einigen Salzsoolen, im Meerwasser, als Efflorescenz des Bodens; wird meist im Grossen erhalten durch Abdampfen der Bitterwässer; die Mutterlauge der Salinen, welche grösstentheils aus Chlormagnesium, Chlornatrium, schwefelsaurer Talkerde und schwefelsaurem Kali besteht, wird nur abgedampft, in der Wärme scheiden sich zuerst Kochsalzkrystalle und später Krystalle von schwefelsaurer Talkerde ab. Man kocht eine Mutterlauge, die nur noch Chlormagnesium enthält, mit Schwefelsäure ein. *Dolomit* (Kalkstein mit wechselnden Mengen kohlensaurer Magnesia) wird mit verdünnter Schwefelsäure digerirt und die schwefelsaure Talkerde vom Gyps durch Krystallisation getrennt. Kupferkies oder Schwefelkies enthaltender Talkschiefer wird geröstet und mit Wasser ausgelaugt, aus der Lauge das Kupfer durch metallisches Eisen, und das Eisen durch Kalk gefällt. Dieses Salz krystallisirt mit 7 Atomen Wasser in geraden rhombischen Säulen, verwittert nur wenig, schmilzt beim Erwärmen im Krystallwasser, verliert dabei 6 HO und hinterlässt bei stärkerer Hitze das wasserfreie Salz als weisses Pulver, welches, mit

Wasser befeuchtet, sich stark erhitzt. In der Wärme krystallisirt dieses Salz mit 6 Atomen Wasser.

Das siebente Atom Wasser in diesem Salze, welches erst bei einer Temperatur von 238⁰ ausgetrieben wird, kann durch 1 At. eines andern schwefelsauren Salzes vertreten werden, z. B. $KO . SO_3 + MgO . SO_3 + 6HO$. Mit schwefelsaurem Kalk und Kali findet sich dieses Salz im *Polyhalit* $= 2 CaO . SO_3 + MgO . SO_3 + KO . SO_3 + 2HO$ und *Astrakanit* $MgO . SO_3 + NaO . SO_3 + 4HO$. Uebrigens verliert das Salz in feuchter Luft bei 40^0 2 At. Wasser und bildet $MgO . SO_3 + 5HO$; in trockner Luft dagegen bei derselben Temperatur 5 At. und wird zu $MgO . SO_3 + 2HO$; bei 150^0 verliert es erst das 6te Atom Wasser.

Phosphorsaure Talkerde, $(MgO)_2 . HO . PO_5$, findet sich in den Saamen der Gräser, auch in einigen thierischen Flüssigkeiten; wird künstlich erhalten, wenn man Phosphorsäure in eine Lösung essigsaurer Talkerde tröpfelt; krystallisirt in Nadeln mit 14 Atomen Wasser, löst sich in Wasser, wird durch Kochen in ein saures lösliches und ein basisches unlösliches Salz, $(MgO)_3 . PO_5 + 7 HO$, zersetzt. Bei 100^0 verliert dieses Salz 8 Atome Wasser, bei 180^0 6 Atome und das letzte Atom erst im Glühen.

Basisch phosphorsaure Ammoniak-Talkerde, *Tripelphosphat*, $(MgO)_2 . H_4NO . PO_5 + 12 HO$, findet sich in den Hülsen aller Gräser, im Harn wilder Thiere und oft in thierischen Concrementen; wird durch Fällen von schwefelsaurer Talkerde mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak dargestellt; ist ein weisses, krystallinisches Mehl, in 15300 Theilen Wasser löslich; ist krystallisirt in humusartigen Massen und im Guano gefunden, und *Struvit* oder *Guanit* genannt worden, hinterlässt beim Glühen pyrophosphorsaure Talkerde $(MgO)_2 . PO_5)$.

Beim Glühen dieser mit kohlensauren Alkalien oder Alkalichloriden bilden sich unlösliche Doppelsalze von ähnlicher Zusammensetzung wie das eben beschriebene Tripelphosphat (z. B. $NaO . (MgO)_2 . PO_5$).

Metaphosphorsaure Talkerde, $MgO . PO_5$, weisses Pulver, in Wasser und verdünnten Säuren fast unlöslich, entsteht, wenn phosphorsaure Talkerde mit überschüssiger Phosphorsäure einige Zeit in einer Temperatur von 316^0 erhalten wird.

Basisch phosphorsaure Talkerde findet sich mit Fluormagnesium im *Wagnerit* $= MgFl + (MgO)_3 . PO_5$.

Arsensaure Ammoniak-Talkerde, $(MgO)_2 . H_4NO . AsO_5$, verhält sich dem phosphorsaurem Salze ähnlich, löst sich in 4900 Theilen Wasser.

Dreifach-borsaure Talkerde, $MgO . 3 BO_3 + 8 HO$, ist körnig krystallinisch, schwer löslich, reagirt alkalisch, wird durch Glühen in Talkerde und Borsäure zersetzt (letztere lässt sich durch Wasser und Alkohol vol-

ständig ausziehen). Boracit, $(MgO)_3 . (BO_3)_4$, findet sich in der Natur in Würfeln krystallisirt ohne Wasser. Mit borsaurem Kalk findet sich borsaure Talkerde im *Hydroboracit* = $(CaO)_2 . (BO_3)_3 + (MgO)_2 . (BO_3)_3 + 12\ HO$.

Im Mineralreiche kommt die Talkerde ziemlich häufig an Kieselsäure gebunden vor, und zwar in mehrfachen Proportionen und meist mit andern Silicaten verbunden (*Serpentin*, *Speckstein*, *Meerschaum*).

Aluminium. *Al.*

Erhitzt man wasserfreies Chloraluminium mit Kalium, und zieht die geschmolzene Masse mit Wasser aus, so bleibt das Aluminium in Form eines grauen, mit metallglänzenden geschmolzenen Kugeln untermischten, Pulvers zurück; es nimmt unter dem Polirstahl zinnweissen Glanz an, ist sehr geschmeidig, ziemlich leicht schmelzbar, spec. Gewicht = 2,67, leitet Elektricität nicht, bleibt an der Luft unverändert, und verbrennt erst bei hohen Hitzgraden mit glänzender Flamme; mit Wasser gekocht, entwickelt es Wasserstoffgas, reducirt Blei und Silber nicht aus sauern, wohl aber aus alkalischen Lösungen.

Neuern Untersuchungen nach ist das Aluminium magnetisch und positiver als Platin, Silber, Kupfer, Wismuth, Antimon, Nickel, aber negativer als Blei, Zinn, Eisen, Kadmium und Zink.

Alaunerde, *Thonerde*, $Al_2\ O_3$, findet sich rein als *Korund*, gefärbt im *Rubin* und *Saphir*, als Hydrat im *Diaspor* (Al_2O_3, HO) und im *Hydrargillit* und *Gibbsit* ($Al_2O_3 + 3\ HO$); künstlich erhält man sie am besten durch Glühen von Ammoniakalaun. Die natürlich vorkommende Alaunerde krystallisirt in spitzen Rhomboëdern und ist nächst den Diamanten der härteste Körper, spec. Gewicht 3,9; die künstlich bereitete bildet ein weisses Pulver, welches im Ofenfeuer nur zusammensintert, im Knallgasgebläse schmilzt, kann aber im flüssigen Zustande nicht, wie die Kieselsäure, in Fäden ausgezogen werden; geschmolzen krystallisirt sie wie Korund; die trockne Alaunerde zieht an der Luft sehr viel Feuchtigkeit an (bis 15%); frisch gefällt bildet sie ein Hydrat, das in feuchtem Zustande gallertartig, trocken aber fest, halb durchscheinend ist; das Hydrat ist leicht in Säuren löslich; je stärker sie geglüht worden ist, desto schwerer löst sie sich in Säuren auf; in Aetzkali ist sie auflöslich und setzt sich daraus allmählich als krystallinische Rinde ab ($Al_2O_3 + 3\ HO$).

Die Alaunerdesalze sind farblos oder weiss; die löslichen haben

einen süsslich zusammenziehenden Geschmack und röthen Lakmus; durch Glühen werden alle Alaunerdesalze, deren Säuren nicht feuerbeständig sind, zerlegt.

Mit Kohlensäure geht die Alaunerde keine Verbindung ein.

Durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak entsteht aus den Lösungen der Alaunerdesalze ein weisser, gallertartiger Niederschlag, ebenso durch kohlensaure oder ätzende Alkalien; in jedem Falle ist der Niederschlag Hydrat, jedoch fällt oft ein basisches Salz oder eine Verbindung von Alaunerde mit dem Alkali nieder; nur der durch ätzende, fixe Alkalien entstandene Niederschlag ist im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich. Vor dem Löthrohre mit salpetersaurem Kobaltoxyd behandelt, liefern diese Salze schön blaue Pulver.

Die Auflöslichkeit der Thonerde in ätzenden Alkalien ist von dem Umstand abzuleiten, dass die Thonerde zu starken Basen sich als Säure verhält; durch Sättigen von kochender Kalilauge mit Thonerdehydrat, Verdampfen und Ausziehen des überschüssigen Kalis mit Weingeist wird ein Thonerde-Kali erhalten $KO . Al_2O_3$. Die vorzüglichste Classe dieser Aluminate bilden die Spinelle, die sich theils krystallisirt in der Natur finden (*Spinell* $MgO . Al_2O_3$; *Pleonast* $\left.\begin{matrix}MgO\\FeO\end{matrix}\right\} . Al_2O_3$; *Gahnit* $ZrO . Al_2O_3$), theils aus den Bestandtheilen in starker Hitze mit Hülfe der Borsäure dargestellt werden, bei deren allmählicher Verflüchtigung sie krystallisiren. Diese Verbindungen werden durch Säuren nicht aufgelöst, ihre Lösung aber wird vermittelt durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali.

In einigen Silicaten scheinen $2 SiO_3$ durch $3 Al_2O_3$ vertreten zu sein, so dass $3 Al_2O_3$ polymer isomorph sind $2 SiO_3$, z. B. in den *Hornblenden*.

Metalloxyde, welche sich als Basen mit starken Säuren und als Säuren mit starken Basen verbinden können, nennt man allgemein amphoter.

Verbindungen mit andern Elementen.

Chloraluminium, Al_2Cl_3, erhält man, wenn über mit Rus gemengte, stark glühende Alaunerde Chlor geleitet wird; ist krystallinisch blättrig, halb durchscheinend, blass grünlichgelb, leicht schmelzbar und sublimirbar, raucht an der Luft, zerfliesst; erhitzt sich mit Wasser, kann mit 12 Atomen Wasser in sechsseitigen Prismen erhalten werden; röthet Lakmus; das wasserhaltige Chloraluminium zersetzt sich beim Erhitzen in Salzsäure und Alaunerde.

Fluoraluminium, Al_2Fl_3, kommt im *Topas* $Al_2O_3 . Al_2Fl_3 + 6 Al_2O_3 . SiO_3$, im *Kryolith* $3 NaFl + Al_2Fl_3$ und im *Pyknit* $Al_2Fl_3 + 3 Al_2O_3 . SiO_3$ vor; künstlich lässt es sich nur im wasserhaltigem Zustande bereiten, und bildet dann eine syrupartige Flüssigkeit oder gelbliche Krusten.

Schwefelaluminium, Al_2S_3, durch Erhitzen von Aluminium in Schwefelgas darstellbar; schwarze Masse, die sich an der Luft unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt.

Salze.

Salpetersaure Alaunerde, krystallisirt in sechsseitigen Tafeln oder schiefen rhombischen Prismen, zerfliesst an feuchter Luft, schmilzt bei 72°, Ammoniak schlägt aus der Lösung ein basisches Salz nieder.

Schwefelsaure Alaunerde, neutrale, $Al_2O_3 . 3 SO_3$, kommt in der Natur als *Federalaun, Haarsalz, Davyt* vor, kann durch Digestion von Thon mit Schwefelsäure oder durch Erhitzen des Ammoniakalauns mit Wasserdampf bereitet werden; krystallisirt schwierig in perlmutterglänzenden Blättchen mit 18 Atomen Wasser, wird durch Erhitzen in Wasser theilweise zersetzt, durch Glühen verliert sie einen Theil ihrer Schwefelsäure. 100 Theile Wasser lösen bei + 0° 31,36 Theile, bei + 100° 89,11 Theile wasserfreien Salzes auf. Basisch schwefelsaure Alaunerde, $Al_2O_3 . 2 SO_3$, durch Digestion des vorigen Salzes mit Alaunerdehydrat erhalten; eine gummiähnliche leicht lösliche Masse, welche durch Kochen in Alaunerde und das neutrale Salz zerlegt wird. Zweifach basische Alaunerde, $Al_2O_3 . SO_3$, kommt im *Aluminit* mit 9 Atomen Wasser vor; man erhält sie durch Fällen des neutralen Salzes mit Ammoniak; ist ein weisses, unlösliches Pulver; auch giebt es eine Verbindung der beiden basischen Salze, welche aus $(Al_2O_3)_3 . (SO_3)_4 + 30 HO$ besteht.

Schwefelsaures Alaunerde-Kali, *Alaun*, $KO . SO_3 + Al_2O_3 . 3 SO_3$, kommt nicht selten in der Natur vor, wird aber meist künstlich dargestellt; durch Auslaugen alaunhaltiger Lava; durch Rösten des *Alaunsteins* $(KO . SO_3 + (Al_2O_3)_3 . (SO_3)_2 + 4 HO)$ und Auslaugen mit Wasser (*römischer Alaun*); aus dem Alaunschiefer und der sogenannten fossilen Alaunerde (welche neben Alaunerde Schwefelkies enthalten), durch Rösten und Auslaugen.

Nachdem sich aus der Lauge das basisch schwefelsaure Eisenoxyd abgesetzt hat, dampft man sie etwas ein und versetzt sie mit schwefelsaurem Kali oder Chlorkalium; der Alaun scheidet sich dann als Mehl ab, welches mit Wasser gewaschen in Wasser gelöst und umkrystallisirt wird.

Der Alaun krystallisirt mit 24 Atomen Wasser in Oktaëdern, bei etwas Ueberschuss von Alaunerde in Würfeln (cubischer Alaun), verwittert an der Luft nur oberflächlich, schmilzt bei gelindem Glühen und verwandelt sich nach dem Verluste alles Wassers in ein weisses Pulver, *Alumen ustum*; bei anhaltendem, starkem Glühen geht schweflige Säure und Sauerstoff fort; schwefelsaures Kali und Alaunerde bleibt zurück. 100 Theile Wasser lösen bei 0° 2,10 Theile wasserfreien Alaun auf, bei + 160° aber 74 53 Theile.

Mit schwefelsaurem Ammoniak bildet neutrale schwefelsaure Alaunerde ein dem Kalialaun isomorphes Salz ($H_4NO . SO_3 + Al_2O_3 . 3 SO_3 + 24$ Aq.); mit Natron ein schwer in Oktaëdern krystallisirendes Salz von gleicher Zusammensetzung aber grosser Löslichkeit.

Phosphorsaure Alaunerde, findet sich im *Wawellit* $= (Al_2O_3)_3 . (PO_5)_2 + 12 HO$ in feinen, zu Bündeln und Nieren gruppirten Nadeln im *Kalait* oder *Türkis* $= (Al_2O_3)_2 . PO_5 + 5 HO$.

Kieselsaure Alaunerde, in verschiedenen Verhältnissen gemischt, macht fast den häufigsten Bestandtheil der festen Erdrinde aus; die verschiedenen Thonarten und die meisten Steine enthalten dieses Silicat. Die kieselsaure Alaunerde kommt dabei mit den verschiedensten Silicaten verbunden vor. Die meisten *Thone* bestehen aus $(Al_2O_3)_3 . (SiO_3)_4 + 6 HO$; immer enthalten sie noch kieselsaure Alkalien.

Beryllium. *Be oder G.*

Das Beryllium, auch Glycium genannt, wird aus der Chlorverbindung durch Kalium dargestellt; es ist ein dunkelgraues Pulver, welches nur schwachen Metallglanz annimmt, unschmelzbar ist, an der Luft und im Wasser sich nicht verändert, nur beim Glühen mit glänzendem Lichte verbrennt; in verdünnten Säuren und fixen Alkalien löst es sich unter Wasserstoffentwicklung auf.

Beryllerde, Glycinerde, BeO, findet sich im *Beryll*, *Smaragd* und einigen andern Steinen an Kieselsäure gebunden; ist ein weisses, leichtes Pulver, welches selbst durch Verbrennen des Metalls nicht im geschmolzenen Zustande zu erhalten ist, giebt mit Wasser ein Hydrat, welches an der Luft Kohlensäure anzieht. Ihre Salze sind von süsslich zusammenziehendem Geschmacke, die löslichen röthen Lakmus.

Die Beryllerdesalze werden aus ihren Lösungen nicht durch Kaliumeisencyanür, wohl aber durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällt; durch ätzende und kohlensaure Alkalien weiss, nur der durch Aetzammoniak entstandene Niederschlag ist im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich; wird die Lösung der Beryllerde in Aetzkali stark verdünnt und dann mit Salmiak gekocht, so scheidet sich dieselbe vollständig wieder aus; charakteristisch für diese Salze ist, dass aus einer erhitzten Lösung derselben Fluorkalium beim Erkalten kleine weisse Schuppen (KFl + BeFl) ausscheidet. Mit schwefelsaurem Kali giebt die Beryllerde keine dem Alaun ähnliche Verbindung.

Wird ein durch Aetzammoniak gefälltes Gemenge von Alaunerde und Beryllerde mit Wasser angerührt, schweflige Säure bis zur vollständigen Auflösung hineingeleitet und gekocht, so fällt Alaunerde (basisch schwefligsaure) nieder, Beryllerde bleibt aufgelöst.

Chlorberyllium, BeCl, ganz wie Chloraluminium dargestellt, hat demselben ganz ähnliche Eigenschaften.

An Kieselsäure gebunden findet sich die Beryllerde im *Phenakit* = $(BeO)_3 . SiO_3$, im *Beryll* (*Smaragd*) $(BeO)_3 . SiO_3 + Al_2O_3 . 3 SiO_3$, im *Euklas*, *Helvin* u. s. w.

Zirkonium. *Zr.*

Dieses Metall, aus Fluorzirkonkalium und Kalium dargestellt, bildet ein schwarzes, kohlenähnliches Pulver, nimmt unter dem Polirstahl nur dunkeln, eisengrauen Metallglanz an, leitet Elektricität nicht, entzündet sich beim Erhitzen noch vor dem Glühen und verbreunt ruhig mit starkem Glanze; bleibt in Wasser unverändert; oxydirt sich langsam in Säuren und ätzenden Alkalien; nur von Flusssäure wird es schnell aufgelöst; auf trocknem Wege kann es leicht oxydirt werden.

Zirkonerde, ZrO, findet sich im *Zirkon* und *Hyacinth* an Kieselsäure gebunden $(ZrO)_3 . SiO_3$; ist ein weisses, unschmelzbares Pulver, spec. Gewicht = 4,3, sintert beim Glühen nicht zusammen, ritzt Glas; frisch gefällt bildet sie ein gallertartiges Hydrat, $(ZrO)_2 . HO$, welches beim Trocknen zusammenschrumpft und durchscheinend wird; dasselbe ist in Säuren leicht löslich; kurz nachdem durch Erhitzen alles Wasser ausgetrieben ist, verbreitet sie ein lebhaftes Licht, und ist dann in Säuren, ausser in Schwefelsäure und Flusssäure, unlöslich.

Die Zirkonerde hat grosse Geneigtheit mit Säuren basische meist unlösliche Salze zu bilden; ihre neutralen, löslichen Salze haben einen rein zusammenziehenden Geschmack und röthen Lakmus.

Mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak und ätzenden Alkalien geben diese Salze weisse, permanente Niederschläge, mit den kohlensauren Alkalien dagegen im Ueberschusse leicht lösliche; durch schwefelsaures Kali wird aus jenen Lösungen basisch schwefelsaures Zirkonerdekali gefällt (indem sich doppeltschwefelsaures Kali bildet); dieser Niederschlag wird durch Kochen in Säuren völlig unlöslich. Durch Kaliumeisencyanür werden sie nicht gefällt, durch Galläpfelinfusion dagegen mit gelber Farbe. Aus einer Auflösung des Zirkonerdehydrats in Weinsäure giebt Aetzammoniak keinen Niederschlag; aus dieser alkalischen Lösung fällt Schwefelwasserstoff-Ammoniak Eisenoxyd, wenn solches vorhanden, aber keine Zirkonerde. Zirkonerdehydrat wird von einer Oxalsäurelösung nicht gelöst, wohl aber das etwa darin enthaltene Eisenoxyd.

Chlorzirkonium, ZrCl, wie Chloraluminium dargestellt, weisse Salzmasse, ist nicht flüchtig, raucht an der Luft, giebt an der Luft Salzsäure aus und wird zum Oxychloride, krystallisirt in seidenglänzenden, sternförmig gruppirten Prismen, in Wasser und Weingeist löslich.

Vom Fluorzirkoniumkalium giebt es 2 Verbindungen = 2 KFl + 3 Zr Fl und KFl + 2 Zr Fl; beide werden durch unmittelbare Verbindung von Fluorkalium und Fluorzirkon dargestellt, sind krystallisirbar und feuerbeständig.

An Kieselsäure gebunden findet sich die Zirkonerde ausser im *Zirkon* im *Eudialyt* und *Oerstedtit.*

Norium. *No.*

Das Oxyd dieses Metalls, die Norerde, findet sich neben Zirkonerde besonders in den norwegischen Zirkonen.

Yttrium. *Y.* Erbium. *E.* Terbium. *Tb.*

Unter dem Namen Yttrium hat man bisher ein Metall beschrieben, welches wohl immer die beiden letztgenannten beigemengt enthielt.

Aus den Chloriden und Kalium erhalten bildet dieses Metallgemenge eisengraue Schuppen von dunklerem Metallglanz als Aluminium; bei gewöhnlicher Temperatur bleibt es in Wasser und an der Luft unverändert, verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit blendendem Lichte; in verdünnten Säuren und ätzenden Alkalien (ausser Ammoniak) oxydirt es sich unter Wasserstoffentwicklung.

Yttererde, YO, findet sich im *Gadolinit* und einigen andern Fossilien, vorzüglich an Kieselsäure gebunden, ist ein weisses, sehr schweres, unschmelzbares Pulver; das Hydrat ist weiss, flockig und zieht aus der Luft Kohlensäure an; von Säuren werden beide leicht gelöst und zwar unter Wärmeentwicklung.

Die Yttererdesalze sind von weisser Farbe, meist noch schwerer als die Barytsalze; die löslichen haben einen herbsüsslichen Geschmack.

Durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak und Kaliumeisencyanür werden sie weiss gefällt; mit ätzenden Alkalien geben sie weisse, permanente, mit kohlensauren Alkalien erst in sehr grossem Ueberschusse lösliche Niederschläge. Die Alkalien schlagen meist nicht die reine Erde, sondern basische Salze nieder.

Chloryttrium, YCl, ist rücksichtlich seiner Darstellung und seiner Eigenschaften dem Chloraluminium sehr ähnlich, ist aber nicht flüchtig.

Die schwefelsaure Yttererde, $YO . SO_3$, unterscheidet diese Erde von allen andern, ausser Erbin- und Terbinerde, indem die kleinen Krystalle dieses Salzes in Wasser, sei es kalt oder siedend heiss, anfangs unlöslich erscheinen, sich aber später vollständig, wiewohl sehr langsam, auflösen; sie bildet mit schwefelsaurem Kali ein Doppelsalz, welches fast eben so schwer löslich wie das einfache Salz ist und sich von ähnlichen Doppelsalzen durch seine Löslichkeit in gesättigten Lösungen von schwefelsaurem Kali unterscheidet.

Die reine schwefelsaure Yttererde bildet kleine Krystalldrusen, ohne einen Stich in's Amethystrothe, welche erst bei 80^0 ihr Krystallwasser verlieren und beim Glühen Säure abgeben.

Phosphorsaure Yttererde kommt natürlich vor.
An Kieselsäure gebunden findet sich die Yttererde im *Gadolinit*.

Wird die gewöhnliche Yttererde in Salpetersäure gelöst und einer fractionirten Fällung durch Ammoniak unterworfen, so werden die ersten Niederschläge beim Trocknen röthlich und beim Glühen tiefgelb, Erbinerde; die mittlern Niederschläge werden beim Trocknen röthlich, beim Glühen aber weiss, Terbinerde; die letzten Niederschläge bleiben beim Trocknen und Glühen weiss, diese enthalten die eigentliche Yttererde, welche die stärkste dieser 3 Basen ist.

Die Terbinerde bildet mit Säuren Salze, die einen Stich in's Amethystrothe haben; schwefelsaure Terbinerde verliert bei 50° ihr Krystallwasser und wird milchweiss, ohne zu zerfallen. Salpetersaure Terbinerde ist nicht zerfliesslich, während das entsprechende Yttererdesalz an der Luft zerfliesst.

Die Erbinerde ist dunkelgelb; ihr schwefelsaures Salz ist farblos, schmeckt süss, verwittert nicht bei 80°.

Thorium. *Th.*

Wie die vorigen Erdmetalle dargestellt bildet das Thorium ein dunkelbleigraues Pulver, welches nur wenig Metallglanz annimmt; es wird weder von kaltem noch warmem Wasser oxydirt, entzündet sich an der Luft noch weit unter der Glühhitze und verbrennt mit lebhaftem Lichte; wird von Säuren unter Wasserstoffentwicklung aufgelöst; Alkalien wirken nicht darauf.

Thorerde, ThO, findet sich an Kieselsäure gebunden in dem seltenen Fossile *Thorit* $(ThO)_3 . SiO_3 + 3 HO$, im *Pyrochlor* und *Monazit*, ist weiss, pulvrig, unter den Erden die schwerste, spec. Gew. = 9,402; bildet ein gallertartiges Hydrat, welches an der Luft Kohlensäure anzieht, wird schon beim Trocknen in Säuren schwer löslich, durch Glühen wird sie in Säuren völlig unlöslich; schmilzt man sie mit Alkalien zusammen, so wird sie dadurch nicht löslicher.

Die Salze sind farblos oder weiss, werden durch Glühen sehr leicht zersetzt, die löslichen haben einen rein zusammenziehenden Geschmack.

Von Schwefelwasserstoff-Ammoniak und Kaliumeisencyanür werden sie weiss gefällt; ätzende Alkalien bewirken weisse permanente, kohlensaure im Ueberschuss lösliche Niederschläge.

Mit schwefelsaurem Kali giebt die Thorerde ein Doppelsalz, welches in einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali unlöslich ist, in destillirtem Wasser sich aber leicht auflöst. Durch Oxalsäure wird sie selbst aus sauern Auflösungen gefällt.

Chlorthorium, ThCl, hat dieselbe Darstellungsweise und fast dieselben Eigenschaften wie Chloraluminium.

Charakteristisch für die Thorerde ist ihr schwefelsaures Salz, ThO . SO_3; dasselbe bildet bei langsamem Verdunsten rhomboëdrische, 5 At. Wasser enthaltende Krystalle, welche sich wie die schwefelsaure Yttererde äusserst langsam in Wasser auflösen, sich von dieser aber dadurch unterscheiden, dass durch Kochen der Lösung die schwefelsaure Thorerde gefällt, beim Erkalten aber wieder aufgelöst wird; sie bildet mit schwefelsaurem Kali ein nur in reinem Wasser lösliches Doppelsalz.

Lanthanium. *La.* Didymium. *D.*

Diese Metalle finden sich mit dem Cer in den meisten cerhaltigen Fossilien, besonders im *Cerit*, vor; man kann sie wie die Metalle der übrigen Erden darstellen. Das Lanthan ist metallglänzend, dunkelbleifarben, weich; zersetzt das Wasser schon in der Kälte, oxydirt sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, lässt sich durch gelindes Erhitzen an der Luft entzünden und brennt wie Zunder.

Lanthanoxyd, LaO, Didymoxyd, DO; die aus dem Cerit gemeinschaftlich ausgeschiedenen Oxyde werden in salpetersaure Salze verwandelt und geglüht; es bildet sich Ceroxyd, Lanthanoxyd und Didymoxyd; ersteres wird nebst etwas Didymoxyd durch verdünnte Salpetersäure mit Hülfe gelinder Wärme ausgezogen, aus dem ungelöstem Rückstande wird das Didymoxyd nebst einem Reste Lanthanoxyd durch Salzsäure ausgezogen, die beiden Oxyde werden, nachdem sie aus ihren Lösungen durch Kalihydrat gefällt sind, in schwefelsaure Salze verwandelt; diese werden unter + 9° in der sechsfachen Menge Wasser aufgelöst und die Lösung bis + 40° erhitzt, wobei das Lanthansalz ausgeschieden wird, das Didymsalz aber in Lösung bleibt; das Lanthanoxydsalz zerlegt man durch kohlensaures Ammoniak, das des Didymoxyds durch Kalihydrat.

Das Lanthanoxyd ist ein weisses, im Feuer unveränderliches Pulver, welches in Wasser sich allmählich in ein weisses Hydrat verwandelt; letztres stellt die blaue Farbe des gerötheten Lakmus wieder her; löst sich, auch geglüht, leicht in Säuren, in Salmiaklösung unter Austreibung von Ammoniak.

Seine Salze sind farblos, von zusammenziehendem, schwach süsslichem Geschmacke; durch Aetzkali entsteht aus ihren Lösungen ein schleimiger Nieder-

schlag, der an der Luft leicht Kohlensäure anzieht und dabei pulverförmig wird; mit kohlensaurem Ammoniak geben sie einen im Ueberschuss völlig unlöslichen Niederschlag.

Schwefelsaures Lanthanoxyd giebt mit schwefelsaurem Kali ein schwer lösliches Doppelsalz. Kohlensaures Lanthanoxyd kommt natürlich vor. Mit Bariumhyperoxyd giebt dieser Körper ein Hydrat von Lanthanhyperoxyd, welches schon beim Trocknen wieder Sauerstoff verliert.

Das Didymoxyd ist braun, wird aber in der Weissglühhitze schmutzigweiss; das Hydrat ist bläulich violett. Die Salze des Didymoxyds sind amethystroth mit einem Stich ins Blaue; kohlensaures Ammoniak giebt aus den Lösungen derselben einen permanenten Niederschlag. In der innern Löthrohrflamme ertheilen sie dem Phosphorsalze eine amethystrothviolette Farbe, gleich der Titansäure.

Cerium. *Ce.*

Dieses Element findet sich in der Natur an Sauerstoff oder Fluor gebunden, wird aus Chlorcerium und Kalium dargestellt, und bildet ein chocoladenbraunes Pulver, welches unter dem Polirstahl stahlgrau und nur wenig glänzend wird; leitet Elektricität nicht, oxydirt sich in kaltem Wasser und an der Luft nicht, leicht aber in heissem Wasser, entzündet sich bei gelindem Erhitzen an der Luft, wird von verdünnten Säuren unter Wasserstoffentwicklung gelöst.

Ceroxydul, CeO, wird erhalten, wenn kohlensaures Ceroxydul in einem Strome von Wasserstoff stark geglüht wird; als Hydrat ist es weiss, wird aber an der Luft durch Sauerstoffabsorption schnell gelb; die Salze sind farblos, von süsslich herbem Geschmack.

Durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak und Kaliumeisencyanür werden sie weiss gefällt; ätzende Alkalien bewirken weisse, permanente, kohlensaure im Ueberschuss lösliche Fällungen. Mit schwefelsaurem Kali giebt schwefelsaures Ceroxydul ein Doppelsalz, welches in einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali unauflöslich ist.

Chlorcerium, CeCl, durch Eindampfen der salzsauren Ceroxydullösung mit Salmiak und Glühen in Chlorgas erhalten, ist weiss, porös, schmelzbar, nicht sublimirbar, zerfliesslich, absorbirt Sauerstoff an der Luft; die alkoholische Lösung verbrennt mit grüner Flamme.

Fluorcer findet sich in der Natur mit Fluoryttrium im *Yttrocerit*, wird durch Fällen von Ceroxydullösung mit Fluorkalium erhalten, ist in Wasser unlöslich, weiss.

An Kieselsäure gebunden findet sich das Ceroxydul im *Cerit* $= (CeO)_3 . SiO_3 + 3HO$, im *Gadolinit*, im *Orthit* $= 3(RO)_3 . SiO_3 + 2R_2O_3 . SiO_3$.

Ceroxyd, Ce_2O_3, wird durch Glühen des kohlensauren oder salpetersauren Ceroxyduls an der Luft erhalten. Es ist, wenn es noch nicht von Lanthan und Didym befreit ist, ein ziegelrothes, in Säuren lösliches Pulver; mit Salzsäure erwärmt entwickelt es Chlor; vor dem Löthrohre mit Borax zusammen-

geschmolzen giebt es in der äussern Flamme ein dunkelrothes Glas, welches in der innern Flamme oder beim Erkalten farblos wird; beide Oxyde können sich mit einander verbinden, CeO + $4 Ce_2O_3$, diese Verbindung entsteht durch Glühen des Oxyds in Wasserstoff; sie bildet ein citronengelbes, mit Salzsäure Chlor entwickelndes Pulver.

Das von *Lanthan* und *Didym* befreite *Ceroxyd* ist citronengelb, wird von keiner Säure, ausser concentrirter Schwefelsäure, aufgelöst, von dieser mit tiefgelber Farbe; mit Wasser bildet es ein hellgelbes Hydrat; in verdünnten Säuren löst sich das Hydrat nicht auf, bildet aber damit basische Salze; durch Salzsäure wird es unter Chlorentwicklung in Cerchlorür verwandelt. Die Ceroxydsalze sind gelb oder orangefarben, von säuerlich zusammenziehendem Geschmacke.

Mangan. *Mn.*

Dieses Metall findet sich im Mineralreiche meist mit Sauerstoff verbunden, vorzüglich im *Braunstein;* es wird aus seinen Oxyden nur schwierig dargestellt; die Reduction lässt sich am besten durch Kohle und Oel bewerkstelligen; es ist graulich weiss, feinkörnig, sehr spröde, spec. Gewicht 8,013, nicht magnetisch, äusserst strengflüssig, oxydirt sich an der Luft und im Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur.

OXYDE.

Manganoxydul, MnO, wird durch Glühen von kohlensaurem Manganoxydul oder geglühtem Braunstein in einem Strome von Wasserstoff, oder durch Erhitzen von Chlormangan mit kohlensaurem Natron und etwas Salmiak erhalten; es ist ein grünlich graues Pulver, lässt sich durch eine glühende Kohle entzünden und verbrennt glimmend zu Oxydoxydul; das durch Fällung entstandene Hydrat, MnO . HO, ist weiss, wird an der Luft durch Sauerstoffabsorption schnell braunroth; die löslichen Salze dieser Base sind von bitterlich zusammenziehendem Geschmacke, und im krystallisirtem Zustande bald farblos, bald blass rosenroth.

Durch Schwefelwasserstoff werden sie nicht gefällt, durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak fleischroth, durch Kaliumeisencyanür weiss; Aetzkali bewirkt einen weissen, permanenten Niederschlag, der sich an der Luft allmählich bräunt; Aetzammoniak fällt das Manganoxydul nicht vollständig aus, verhält sich aber übrigens wie Aetzkali; die kohlensauren Alkalien erzeugen weisse, permanente Fällungen, Salmiak löst den durch Aetzammoniak und kohlensaures Ammoniak entstandenen Niederschlag vollständig auf, so lange er sich noch nicht gebräunt hat. Vor dem Löthrohre mit Borax oder Phosphorsalz (phosphorsaurem Natron-Ammoniak) zusammengeschmolzen, liefern die Manganoxydulsalze in der äussern Flamme amethystfarbene Perlen, die in der innern Flamme farblos werden. Die geringsten Mengen von Mangan erkennt man noch, wenn man auf Platindraht etwas von dem zu untersuchenden Körper

mit Soda zusammenschmilzt, an der saftgrünen Farbe, welche die geschmolzene Masse annimmt.

Manganoxyd, Mn_2O_3, findet sich im ***Braunit***, bildet sich bei gelindem Glühen von salpetersaurem Manganoxydul; ist ein schwarzes Pulver, giebt beim Glühen Sauerstoff aus; das **Hydrat**, $Mn_2O_3 . HO$, kommt in der Natur in geraden rhombischen Säulen als Manganit vor; künstlich bereitet ist es ein leberbraunes Pulver; mit Salzsäure erwärmt entwickelt es Chlor; dieses Oxyd ist eine sehr schwache Base, geht nur mit wenigen Säuren Verbindungen ein, entwickelt mit den meisten Sauerstoff, sich in Oxydul verwandelnd; es kann dagegen die Stelle einer Säure vertreten und geht daher mit stärkern Basen und mit dem Manganoxydul selbst Verbindungen ein; wir finden in der Natur Verbindungen von Manganoxyd mit Baryt, mit Kobaltoxyd, Zinkoxyd, und mit Kupferoxyd, z. B. im *Franklinit* = $\left.\begin{matrix} MnO \\ FeO \\ ZnO \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} Mn_2O_3 \\ Fe_2O_3 \end{matrix}\right.$ das **Manganoxydoxydul**, $MnO . Mn_2O_3$, findet sich im ***Hausmannit***, bildet sich beim Glühen des Oxyds oder Hyperoxyds und stellt dann ein braunes Pulver dar.

Manganhyperoxyd, MnO_2, findet sich im ***Pyrolusit*** (***Graumanganerz***, ***Braunstein***) in geraden rhombischen Säulen oder in strahlig krystallinischen Massen, giebt einen schwarzen Strich, leitet Elektricität und ist ein stark negativer Elektromotor, wird durch Glühen in Manganoxydoxydul verwandelt, giebt mit Schwefelsäure in der Kälte eine purpurrothe Flüssigkeit von schwefelsaurem Manganoxyd, durch Kochen wird dieselbe unter Sauerstoffentwicklung farblos; durch Kochen von schwefelsaurem Manganoxydul mit unterchlorigsaurem Natron erhält man ein Hydrat $= 3\, MnO_2 + HO$; das in der Natur vorkommende **Hydrat** des Manganhyperoxyds, *Groroilit* $= MnO_2 . HO$, ist schwarz, zusammenhängend; künstlich bildet sich dasselbe durch Behandlung von kohlensaurem Manganoxydul mit Wasser und Chlor, auch aus mangansaurem Kali und Salpetersäure; es stellt ein schwarzbraunes Pulver dar. Dieses Hyperoxyd kommt in der Natur auch mit Kupferoxyd verbunden vor im Kupfermanganerz, $CuO . 2\, MnO_2 + 2\, HO$.

Mangansäure, MnO_3, kennt man nur in Verbindung mit Basen; sie bildet sich beim Glühen des Hyperoxyds mit ätzenden oder salpetersauren Alkalien; ihre Lösungen werden an der Luft allmählich roth, violett und

endlich farblos unter Abscheidung von Manganhyperoxydhydrat; auf Zusatz von Schwefelsäure scheiden sie sogleich unter Sauerstoffentwicklung dasselbe Hydrat ab; mit Salzsäure entwickeln sie Chlor; in Berührung mit organischen Substanzen zersetzen sie sich sogleich (daher nicht durch Papier filtrirbar). Die mangansauren Salze sind den schwefelsauren und chromsauren isomorph.

Uebermangansäure, Mn_2O_7, wird gebildet, wenn man chlorsaures Kali mit Aetzkali und Braunstein zusammenschmilzt, die erkaltete Masse in Wasser löst und die purpurrothe Lösung des übermangansauren Kalis vom ausgeschiedenen Manganhyperoxyd abgiesst und krystallisiren lässt; das übermangansaure Kali wird dann mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, das Silberoxydsalz durch Barytwasser und der übermangansaure Baryt durch Schwefelsäure zerlegt; die vom schwefelsauren Baryt abgegossene purpurrothe Flüssigkeit enthält die fragliche Säure. Man erhält sie nur schwer in strahligen Krystallen, ihre Lösung zersetzt sich über $+ 30^0$, so auch durch Sonnenlicht; Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff, Iod, Wasserstoff und die meisten Metalle werden davon oxydirt; alle organischen Substanzen werden zerstört und zum Theil in Ameisensäure verwandelt. Mit Basen giebt sie meist lösliche, krystallisirbare Salze von tiefpurpurrother Farbe, die sich gegen die angeführten Elemente und gegen organische Substanzen wie die freie Säure verhalten. Das übermangansaure Kali und Silberoxyd sind die schwerlöslichsten Salze.

Verbindungen des Mangans mit andern Elementen.

Manganchlorür, MnCl, wird durch Glühen von Salmiak mit Braunstein, oder als Rückstand von der Chlorbereitung aus Salzsäure und Braunstein, erhalten; es ist blättrig, krystallinisch, rothbräunlich, schmelzbar, nicht flüchtig, zerfliesslich, krystallisirt nur schwer aus der wässrigen Lösung in blassrothen Tafeln mit 4 Atomen Wasser; die Weingeistlösung verbrennt mit rother Flamme.

Manganchlorid, Mn_2Cl_3, bildet eine dunkelschwarzbraune Flüssigkeit, die sich beim Erwärmen schnell in Manganchlorür und Chlor zersetzt.

Manganhyperchlorid, vielleicht $MnCl_2$, dem chromsauren Chromchlorid entsprechend, entsteht, wenn man übermangansaures Kali mit Kochsalz und überschüssiger Schwefelsäure zersetzt; bräunlich grüne,

destillirbare Flüssigkeit, welche an der Luft einen purpurrothen Dampf von Uebermangansäure verbreitet.

Schwefelmangan, MnS, findet sich als *Manganglanz* in Würfeln krystallisirt, entsteht beim Erhitzen von Manganoxyd mit Schwefel, beim Fällen einer Lösung mit Schwefelammonium u. s. w., ist metallglänzend, schwarz, giebt gerieben ein grünes Pulver, welches schon durch Essigsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt und aufgelöst wird.

Salze.

Kohlensaures Manganoxydul, $MnO . CO_2$, findet sich als *Manganspath* in rosenrothen Rhomboëdern; das künstliche ist ein weisses Pulver; es oxydirt sich leicht, wenn es durch fixes Alkalicarbonat dargestellt war, und wird braun.

Schwefelsaures Manganoxydul, $MnO . SO_3$, wird meist als Nebenproduct gewonnen, bei Darstellung des Chlors aus Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure; rein durch Glühen von Braunstein mit Schwefelsäure; unter $+ 6^0$ krystallisirt es mit 7 Atomen Wasser in schiefen, rhomboïdalen Prismen, wie der Eisenvitriol; zwischen 7^0 und 20^0 mit 5 Atomen Wasser in rhombischen Säulen, wie der Kupfervitriol, und zwischen 20^0 und 30^0 in geraden, rhombischen Prismen mit 4 Atomen Wasser; lässt sich ohne Zersetzung glühen, leichter in kaltem, als heissem Wasser löslich, das letzte Wasseratom verliert es nur bei höherer Temperatur; mit schwefelsauren Alkalien bildet es leicht Doppelsalze gleich schwefelsaurer Talkerde.

Schwefelsaures Manganoxyd kennt man nur in der Flüssigkeit, welche durch Digestion von Braunstein mit conc. Schwefelsäure in der Kälte entsteht; dieses Salz giebt mit schwefelsaurem Kali ein Doppelsalz, den sogenannten *Manganalaun*, $KO . SO_3 + Mn_2O_3 . 3\, SO_3 + 24\, HO$, welches in dunkelvioletten Oktaëdern krystallisirt.

An Arsensäure gebunden findet es sich natürlich im *Berzeliit* =
$(CaO)_3 . AsO_5 + \left.\begin{matrix}(MgO)_3\\(MnO)_3\end{matrix}\right\} . AsO_5$.

An Kieselsäure gebunden kommt das Manganoxydul im *rothen Mangankiesel* $= (MnO)_3 . (SiO_3)_2$ und im *schwarzen Mangankiesel* $= (MnO)_3 . SiO_3 + 3$ Aq. vor. Das Oxyd im *Heteroklin* $= Mn_2O_3 . SiO_3$; ausserdem kommen noch mehrere andre Mangansilicate vor.

Mangansaures Kali, $KO . MnO_3$, krystallisirt in rhombischen Säulen von grüner Farbe: die grüne Lösung wird allmählich violett und roth (*Cha-*

maeleon minerale), indem Hyperoxyd sich ausscheidet und übermangansaures Kali sich bildet.

Uebermangansaures Kali, $KO . Mn_2O_7$, bildet dem überchlorsaurem Kali isomorphe, dunkelpurpurrothe, fast schwarze Krystalle; die purpurrothe Lösung derselben wird durch verdünnte Alkalien violett und grün, durch Säuren wieder roth.

Eisen, *Fe*.

Gediegenes Eisen findet sich in allen Meteorsteinen; sein Vorkommen tellurischen Ursprungs ist noch problematisch; die Erze, aus welchen es dargestellt wird, sind nur Oxyde, nie Schwefelverbindungen, nämlich Magneteisenstein $= FeO . Fe_2O_3$, Eisenglanz und Rotheisenstein $= Fe_2O_3$, Braun-Gelb-Raseneisenstein $= Fe_2O_3 + HO$, Spatheisenstein $= FeO . CO_2$ und thoniger Sphaerosiderit, ein Gemenge von kohlensaurem Eisenoxydul und kieselsaurer Thonerde. Diese Erze werden zuerst geröstet, theils um Wasser und Kohlensäure auszutreiben, theils um das Oxydul in Oxyd zu verwandeln; hierauf werden sie gepocht und der Reduction mit Kohle unterworfen.

Bei dem letztern Processe ist jedoch insbesondere darauf zu sehen, dass die den Erzen beigemengten kieselsauren und andern Verbindungen, welche beim Ausschmelzen die Schlacke erzeugen, so mit Zuschlägen versehen werden, dass jene nicht, kieselsaures Eisenoxydul bildend, zu viel Eisen verschlacken, oder durch eigne Reduction sich mit dem Eisen verbindend die Güte desselben beeinträchtigen. Enthält das Erz zu viel Kieselsäure (Quarz), so schlägt man Kalkstein zu, damit sich Kalksilicate erzeugen; sind dagegen zu viel fremde Basen in dem Erze, so setzt man Quarz oder so viel eines quarzhaltigen Eisenerzes zu (*gattirt*), dass die Reduction jener fremden Basen verhindert und diese an Kieselsäure gebunden werden; das Verhältniss des Zuschlags muss ein solches sein, dass die daraus sich bildende Schlacke gerade bei der zur Reduction nöthigen Temperatur schmelze und die Stelle eines Flussmittels vertrete. Diese Schlacke besteht dann meist aus Bisilicaten von zweidrittelkieselsaurem Kalk und Aluminiumoxyd.

Der Reductionsprocess wird in eigens construirten Oefen (*Hohöfen*) vorgenommen; das reducirte Eisen verbindet sich bei diesem Processe mit Kohlenstoff und wird dadurch leichtflüssig; es sammelt sich daher auf dem untern Theile des Ofens an und wird aus diesem von Zeit zu Zeit durch eine vorher mit Sand verstopfte Oeffnung herausgelassen; das schmelzende Eisen fliesst dann auf den mulden- oder rinnenförmig ausgehöhlten Boden aus (*Flossen* und *Gänze*).

Das so erhaltene Eisen (*Roheisen*, *Gusseisen*) ist grauschwarz, leicht schmelzbar und spröde. Diese Eigenschaften verdankt es seinem grossen Gehalte an Kohlenstoff (5%) und an andern Elementen, wie Silicium, Aluminium, Mangan u. s. w.; diese Körper sucht man durch Oxydation möglichst zu entfernen. Zu diesem Behufe wird das Roheisen mit Kohle und Sand bedeckt und in eignen Oefen unter Zuleiten von Luft aus starken Gebläsen umgeschmolzen, bis es zähflüssig geworden ist (*Frisch-* und *Puddlingsprocess*); durch Brechen wird das Eisen in Klumpen zertheilt, diese wieder in Stücken zerhauen, dann durch Walzen oder Hämmer ausgereckt (wodurch noch Schlacken ausgepresst werden), und endlich in Stäbe oder flache Tafeln in der Hitze ausgeschmiedet.

Das so bereitete Eisen (*Bandeisen*, *Stabeisen*), enthält immer noch Kohlenstoff und einige andre Beimischungen, sein spec. Gewicht ist im Mittel = 7,7, es ist grauweiss, hat körnig zackiges Gefüge und hackigen Bruch; enthält es nur noch wenig Kohlenstoff, so ist es weich und nutzt sich leicht ab; je mehr es Kohlenstoff enthält, desto härter ist es, und desto fester hält es den Magnetismus zurück, während weiches Eisen ihn schon bei gelindem Erwärmen leicht verliert. Gutes Stabeisen lässt sich in schwacher Weissglühhitze schweissen.

Mangangehalt thut der Güte des Eisens keinen Eintrag; enthält es aber Schwefel (0,0001) oder Kupfer, so springt es beim Hämmern in der Rothglühhitze (*rothbrüchig*); Phosphorgehalt (0,6%), sowie auch Arsen, Chrom, Zinn, Antimon machen, dass das Eisen schon bei gewöhnlicher Temperatur keine starken Erschütterungen verträgt (*kaltbrüchig*); *rohbrüchig* ist das nicht gehörig gefrischte Eisen, welches in der Kälte und Hitze leicht springt; Silicium macht das Eisen hart und mürbe (*faulbrüchig*).

Kohlenstofffreies Eisen erhält man durch Schmelzen von 4 Theilen Eisenfeile mit 1 Theil Eisenoxydul im hessischen Tiegel, dem Feuer eines Gebläseofens ausgesetzt. Chemisch rein kann es nur aus reinem Eisenoxyd, oder besser noch aus Eisenchlorür und Wasserstoff bereitet werden; im letztern Falle bildet es ein schwarzes Pulver, das sich an der Luft sogleich wieder oxydirt; durch Glühen sintert es nur etwas zusammen, verliert aber die Selbstentzündlichkeit. Auf nassem Wege erhält man metallisches, reines Eisen auch, wenn man Eisenchlorür mit metallischem Zink kocht; man erhält dann an der Stelle des Zinks ein zerreibliches Stück reines Eisen.

Im compacten Zustande ist es zinnweiss, stark glänzend, äusserst dehnbar, von muschlich krystallinischem Bruche, spec. Gewicht 7,84, spec. Wärme = 0,11379, äusserst strengflüssig (bei 1500°), feuerbeständig; in trockner Luft oxydirt es sich nicht, leicht aber in feuchter, wobei es aber

zugleich Wasser zersetzt und Ammoniak bildet und zurückhält; beim Erhitzen oxydirt es sich auch in trockner Luft, und läuft je nach dem Grade der Glühhitze mit einem gelben, rothen, violetten oder blauen Ueberzug von Eisenoxydul an; in der Rothglühhitze bedeckt es sich mit einer schwarzen Cruste von Oxyd-Oxydul; dieselbe Verbindung erzeugt sich durch Verbrennung des Eisens in Sauerstoff unter lebhaftem Funkensprühen; im Wasser oxydirt sich das Eisen nur bei Gegenwart von Kohlensäure.

Da das Eisen ein stark positives Metall ist und demnach von Säuren, namentlich von Salpetersäure, sehr leicht oxydirt zu werden pflegt, so war es auffallend, dass das Eisen unter gewissen Bedingungen stark elektronegativ wird und dadurch seine Eigenschaft, von Salpetersäure aufgelöst zu werden, auf kürzere oder längere Zeit verliert. Die Hauptbedingungen zu diesem *negativen* oder *positiven* Verhalten des Eisens sind reines Schmiedeeisen und Salpetersäure, deren spec. Gewicht 1,30 bis 1,35 ist. Dieses Eisen wird in solcher Salpetersäure nicht oxydirt und gelöst: a) wenn das eine Ende desselben oberflächlich oxydirt ist, z. B. indem es einige Zeit in die Flamme gehalten worden ist; b) durch ein- oder zweimaliges Eintauchen des einen Endes in concentrirte Salpetersäure, ohne es mit Wasser abzuwaschen; c) wenn ein Eisendraht mit Platindraht fest umwickelt wird, und letzterer zuerst in die Säure gebracht wird; d) wenn ein Eisendraht wiederhohlt in Salpetersäure von 1,35 getaucht und dann an die Luft gebracht wird; e) wenn ein Eisendraht kurze Zeit mit dem positiven Pole der elektrischen Säule in Berührung gelassen wird; f) durch einen Ueberzug mit Bleihyperoxyd; g) durch Berührung mit salpetriger Säure; wird z. B. ein blankes Stück Eisen in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd getaucht, so fällt unter Bildung von salpetriger Säure anfangs etwas Silber nieder, dann aber löst sich Silber wieder auf und das Eisen bleibt blank; solches passive Eisen schlägt eben so wenig Kupfer und andre Metalle, als Silber nieder.

OXYDE.

Eisenhypoxyd, Fe_4O, wird erhalten, wenn Eisendraht in der Flamme des Knallgasgebläses geschmolzen wird; in Kugeln ist es halbgeschmeidig, in Splittern pulverisirbar; in Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung löslich.

Eisenoxydul, FeO, bildet sich, wenn man Eisen in verdünnten Säuren auflöst; es ist schwarz, metallglänzend, spröde, magnetisch; als Hydrat (durch Praecipitation erhalten) ist es weiss, durch Kochen bei Abschluss der Luft verliert es das Hydratwasser und wird schwarz, zieht an der Luft schnell Sauerstoff an, wird grün (Hydrat von Oxydoxydul) und endlich braun (Oxyd).

Die Eisenoxydulsalze sind im wasserfreien Zustande weiss, im wasserhaltigen grün, schmecken zusammenziehend, tintenartig, oxydiren sich an der Luft höher; die im Wasser löslichen Salze werden beim Glühen an der Luft zersetzt.

Sie absorbiren Stickstoffoxydgas und werden dadurch schwarz gefärbt; durch Schwefelwasserstoff werden sie nicht gefällt, durch Schwefelwasserstoff-

Ammoniak schwarz; mit Kaliumeisencyanür geben sie einen weissen, sich allmählich grün und endlich blau färbenden Niederschlag, mit Kaliumeisencyanid sogleich dunkelblaue Fällung; durch ätzende und kohlensaure Alkalien werden weisse, permanente Fällungen erzeugt, die sich an der Luft allmählich grün und braun färben; Ammoniaksalze verhindern die vollständige Ausfällung des Eisenoxyduls; Galläpfelaufguss und kohlensaurer Baryt zersetzen die Salze des Oxyduls nicht. Vor dem Löthrohre geben die Oxydulsalze mit Borax und Phosphorsalz in der innern Flamme grüne, in der äussern braunrothe Perlen; letztere Färbung verschwindet beim Erkalten wieder; durch Kohle und Soda werden sie zu einem grauen magnetischen Metallpulver reducirt.

Eisenoxyd, Fe_2O_3, wird durch Zusammenschmelzen von schwefelsaurem Eisenoxydul mit Salpeter und Auslaugen der erkalteten Masse, auch als Nebenproduct bei vielen chemischen Processen gewonnen; durch Calciniren von schwefelsaurem Eisenoxydul mit Kochsalz erhält man das Eisenoxyd in kleinen Rhomboëdern, wie auch das natürliche als *Eisenglanz* vorkommt; künstliches und natürliches Oxyd kann lichtbraunroth bis schwarz sein; es ist äusserst hart, nicht magnetisch, unschmelzbar, feuerbeständig; sein Hydrat ($Fe_2O_3 + 3\ HO$), natürlich *Brauneisenstein*, erhält man alkalifrei nur durch allmähliche Oxydation des Oxyduls oder durch Fällung reinen Eisenchlorids mit doppeltkohlensauren Alkalien; das natürliche krystallisirt in Würfeln, ist gelbbräunlich, in Säuren leicht löslich, zeigt beim Erhitzen bis zu einer bestimmten Temperatur eine Feuererscheinung, wie Zirkonerde, und ist dann in Säuren sehr schwer löslich.

Seine Salze sind röthlich gelb oder braunroth, einige auch schmutzig weiss, von sehr herbem Geschmacke; die neutralen, in Wasser löslichen Eisenoxydsalze röthen Lakmus und werden durch Glühen zersetzt; durch die meisten Metalle sowie durch organische Substanzen werden sie in Oxydulsalze verwandelt.

Kocht man ihre sehr verdünnten Lösungen, so scheidet sich ein basisches Salz aus, ein saures bleibt aufgelöst; durch Zinnchlorür oder Zink werden sie in Oxydulsalze verwandelt, ebenso durch Schwefelwasserstoff, welcher eine weisse Trübung (Schwefel) hervorbringt; durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak werden sie schwarz, durch Kaliumeisencyanür blau gefällt; Kaliumeisencyanid färbt die Lösung nur grünlich; mit sämmtlichen Alkalien geben sie gelbbraune, permanente Niederschläge, die immer etwas Alkali oder Säure zurückhalten; alle nicht flüchtigen, organischen Substanzen verhindern ihre Fällung durch Alkalien; kohlensaurer Baryt schlägt aus ihren Lösungen Eisenoxyd nieder; Galläpfelsolution bewirkt einen blauschwarzen Niederschlag; Schwefelcyankalium färbt die Lösung blutroth. Vor dem Löthrohre verhalten sie sich wie die Oxydulsalze.

Das Eisenoxyd kann sich auch mit andern Basen und mit seinem eigenen Oxydul verbinden; mit dem letztern verbunden kommt es in der Natur in Oktaëdern krystallisirt als *Magneteisenstein* vor; der *Hammerschlag* ist eine ähnliche Verbindung.

Eisensäure, FeO_3, ist im isolirten Zustande noch nicht dargestellt; man kennt sie nur aus ihren Verbindungen mit Basen, namentlich mit dem Kali; dieses Salz wird entweder durch Glühen von Eisenfeilspähnen und der doppelten Menge Salpeter gewonnen, oder durch Leiten von Chlorgas in ein Gemenge von Eisenoxydhydrat und starker Kalilauge, oder wenn man Eisen als positiven Pol einer galvanischen Batterie in conc. Kalilauge führt. Die Lösung dieses Salzes ist roth, zersetzt sich aber bei stärkerer Verdünnung, beim Erhitzen und bei Zusatz von Säuren unter Sauerstoffentwicklung; Ammoniaksalze und andere anorganische und organische, Sauerstoff aufnehmende, Körper zersetzen das Salz unter Abscheidung von Eisenoxyd sehr schnell. Mit alkalischen Erden lässt sich die Eisensäure auch verbinden, und bildet damit rothe unlösliche Salze.

Verbindungen mit andern Elementen.

Kohlenstoffeisen. Man kennt nur 2 Verbindungen von Kohlenstoff mit Eisen, in welchen beide Elemente in einem bestimmten atomischen Verhältnisse zu einander stehen; glüht man nämlich Kaliumeisencyanür ($2\ KC_2N + FeC_2N$), so entweicht der Stickstoff und neben Cyankalium bleibt ein Kohlenstoffeisen zurück, welches aus 1 Atom Eisen und 2 Atomen Kohlenstoff besteht; durch Glühen von Berlinerblau (Eisencyanürcyanid) bildet sich eine Verbindung von 3 Atomen Eisen mit 3 Atomen Kohlenstoff. Beide Körper stellen schwarze, lockre Pulver dar, die an der Luft bei gelindem Erhitzen wie Schwamm verglimmen. Das Eisen hat übrigens eine solche Verwandtschaft zu Kohlenstoff, dass es diesem gleichsam als Lösungsmittel dienen kann; trägt man nämlich in schmelzendes Gusseisen Kohle ein, so wird noch eine beträchtliche Menge davon aufgenommen, die überschüssige scheidet sich aber bei langsamem Erkalten in graphitähnlichen Massen wieder aus.

Das oben erwähnte Roheisen ist spröder, härter und leichtflüssiger als Stabeisen, spec. Gewicht 7,25, rostet nicht leicht und wird in der Rothglühhitze nicht von Schwefel angegriffen. Lässt man Roheisen langsam erkalten, so scheidet sich der Kohlenstoff fast vollständig als Graphit aus, und bildet das sogenannte *graue Roheisen*, ein Gemenge von fast reinem Eisen mit Graphit, der beim Auflösen des Eisens in Salzsäure ungelöst bleibt. Lässt man dagegen das Roheisen sehr schnell erkalten, so bleibt aller Kohlenstoff mit dem Eisen chemisch verbunden; es bildet sich das

weisse Roheisen, krystallisirte Kohleneisen, Spiegeleisen, = Fe_4C. Dieses ist spröde und äusserst hart, spec. Gewicht = 7,6; es löst sich in Salzsäure so auf, dass es keinen Graphit hinterlässt.

Von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure wird das Roheisen unter Entwicklung von Wasserstoff, Kohlenwasserstoff und einem sich zu ölartigen Tropfen condensirenden Dampfe aufgelöst, zurück bleibt eine äusserst poröse, schwarze, leicht entzündliche Masse. Je nach der Farbe des Gusseisens unterscheidet man weisses, graues und schwarzes; im schwarzen fand man 6,7 % Kohlenstoff; die beiden andern Arten enthalten weniger. Weisses Roheisen ritzt Glas.

Der Stahl ist ein Kohlenstoffeisen, welches zwischen Stabeisen und Gusseisen mitten inne steht. Er kann sich zufällig bilden, wenn Roheisen (vorzüglich manganhaltiges) nicht hinlänglich gefrischt wird, um Stabeisen zu bilden (*natürlicher Stahl, Frischstahl, Rohstahl*). Gewöhnlich bereitet man aber Stahl dadurch, dass man Stabeisen mit Kohlenstoff tränkt; dies geschieht auf verschiedene Weise; man glüht gutes (manganhaltiges) Eisen mit Kohlenpulver mehrere Tage hindurch, ohne dass das Eisen zum Schmelzen kommt (*Brennstahl, Caementstahl*); oder man lässt über erhitztes Eisen einen Strom von ölbildendem Gas streichen, und glüht das Eisen alsdann noch einige Zeit für sich; um den Kohlenstoff gleichförmig in der ganzen Eisenmasse zu vertheilen, schmilzt man den Brennstahl mit 1/30 Kohle und mit 1/20 Glaspulver (*Gussstahl*). Geschmeidiges Eisen kann sehr schnell in Stahl verwandelt werden, wenn man sehr dünne Platten ins Glühen bringt, Pulver von Kaliumeisencyanür darauf streut, und dann wieder für sich glüht. In den besten Stahlsorten findet man Mangan, oft auch etwas Silicium.

Um ihm die guten Eigenschaften zu geben, hat man ihm höchst geringe Mengen von Silicium, Aluminium, Rhodium, Chrom, Arsen oder Silber zugesetzt.

Der Stahl ist von weisserer Farbe als das Eisen, grösserer Härte und Elasticität, spec. Gewicht 7,79 bis 7,9; hält den Magnetismus sehr fest, schmilzt schwerer als Gusseisen, leichter als Stabeisen und rostet weit weniger als das letztere. Guter Stahl enthält 1,0 bis 1,2% Kohlenstoff.

Eisenchlorür, FeCl; leitet man über glühenden Eisendrath trocknes Chlorwasserstoffgas, so erhält man es in weissen, atlasglänzenden Blättchen oder Würfeln, schmelzbar, sublimirbar, an der Luft sich zersetzend; durch Auflösen von Eisen in wässriger Salzsäure erhält man es beim Abdampfen krystallisirt mit 4 Atomen Wasser in geraden rhombischen Säulen, Tafeln oder Oktaëdern; diese sind von bläulich grüner Farbe, zerfliesslich, oxydiren sich an der Luft.

Eisenchlorid, Fe_2Cl_3, wird wasserfrei erhalten, wenn trocknes Chlorgas über erhitztes Eisen geleitet wird, bildet braune, schwach metallglänzende Tafeln; durch Auflösen von Eisenoxyd in Salzsäure, gelindes Abdampfen und Abkühlen kann man die wasserhaltige Verbindung darstellen; es krystallisirt in rothen, durchsichtigen Tafeln mit 12 Atomen Wasser; ist sehr zerfliesslich, löst sich auch in Aether, welche Lösung am Sonnenlichte farblos, im Dunkeln wieder gelb wird; beim Erhitzen wird das Eisenchlorid zersetzt. Ueber Schwefelsäure gebracht, zerfliesst der Körper, giebt Wasser ab und krystallisirt dann mit 5 Atomen Wasser. Es geht mehrere Verbindungen mit Eisenoxyd ein; mit Salmiak krystallisirt es fast in jedem Verhältnisse zusammen; bei Ueberschuss von Eisenchlorid krystallisirt $2\ H_4NCl + Fe_2Cl_3 + 2\ HO$; ebenso entsteht die Kaliumverbindung $= 2\ KCl + Fe_2Cl_3 + 2\ HO$.

Eisenbromür, FeBr, durch unmittelbare Vereinigung beider Elemente darzustellen; wasserfrei ist es krystallinisch hellgelb, mit Wasser bildet es grünliche, zerfliessliche Krystalle.

Eisenbromid, Fe_2Br_3; werden Bromdämpfe über erhitztes Eisen geleitet, so erhält man es in dunkelrothen Krystallen sublimirt, ist zerfliesslich.

Eiseniodür, FeI. Eisen und Iod verbinden sich unter Wärmeentwicklung zu einer braunen, schmelzbaren und sublimirbaren Masse; mit Wasser bildet es grüne Tafeln.

Eiseniodid, Fe_2I_3, wird wie das Chlorid dargestellt, und hat diesem sehr ähnliche Eigenschaften.

Schwefeleisen. Schwefel verbindet sich mit Eisen in 5 Verhältnissen, zwei derselben (Fe_8S und Fe_2S) sind nur Kunstproducte.

Einfach-Schwefeleisen, FeS, findet sich im Mineralreiche meist in Verbindung mit andern Schwefelmetallen; künstlich wird es durch unmittelbare Vereinigung beider Elemente oder durch Fällung von essigsaurem Eisenoxydul mit Schwefelwasserstoff dargestellt; im erstern Falle ist es graugelblich, etwas metallglänzend, magnetisch, im letztern ein schwarzes Pulver, welches sich leicht an der Luft oxydirt; zersetzt sich durch Glühen in verschlossenen Gefässen nicht.

Anderthalb-Schwefeleisen, Fe_2S_3, findet sich in der Natur nie isolirt, immer mit andern Schwefelmetallen verbunden, z. B. im *Kupferkies* ($Cu_2S + Fe_2S_3$); wird künstlich erhalten, wenn über erhitztes Eisenoxyd Schwefelwasserstoff geleitet wird; schwarz, nicht magnetisch, verliert im Glühen 2/9 seines Schwefels, trocken ist es luftbeständig, feucht oxydirt

es sich leicht, löst sich in verdünnten Säuren unter Zurücklassung von Schwefel.

Doppelt-Schwefeleisen, FeS_2, findet sich in der Natur sehr häufig als *Schwefelkies*, künstlich durch gelindes Erhitzen von 2 Theilen einfach Schwefeleisen und 1 Theil Schwefel erhalten; Schwefelkies krystallisirt entweder in Würfeln oder in geraden rhombischen Säulen (*Speerkies*), messinggelb; die künstliche Verbindung ist hellgrau, pulvrig, nicht magnetisch, wird von Säuren nicht angegriffen, ausser von Königswasser, zersetzt sich beim Glühen in eine Verbindung von 7 Atomen Eisen und 8 Atomen Schwefel ($6\ FeS + FeS_2$ oder $5\ FeS + 2\ Fe_2\ S_3$), welche in der Natur als *Magnetkies*, *Leberkies* vorkommt; dieser krystallisirt in sechsseitigen Säulen, ist metallglänzend, gelb bis roth, magnetisch; künstlich erzeugt sich diese Verbindung fast immer bei der unmittelbaren Vereinigung von Schwefel mit Eisen, ist aber dann von schwarzgrauer Farbe.

Eisensulphid, FeS_3, kennt man, gleich der Eisensäure, nicht im isolirten Zustande; man erhält es, mit Schwefelkalium verbunden, wenn Schwefelwasserstoff in eine Lösung von eisensaurem Kali geleitet wird; die concentrirte Lösung ist schwarz, die verdünnte dunkelgrün, beim Erhitzen wird diese braun, beim Erkalten aber wieder grün.

Phosphoreisen. Beide Elemente scheinen sich in mehrern Verhältnissen mit einander verbinden zu können; das Phosphoreisen ist weisser als Stahl, äusserst hart und spröde.

Arseneisen. Fe As, findet sich in der Natur theils isolirt (*weicher Giftkies*), theils mit doppelt Schwefeleisen verbunden (*Arsenikkies*); wird durch unmittelbare Vereinigung von Eisen und Arsen erhalten; ist eine spröde, bläulich weisse, metallglänzende Masse.

Salze.

Kohlensaures Eisenoxydul, $FeO\ .\ CO_2$, kommt ausser im *Eisenspath* in Rhomboëdern und im *Junckerit* in rhombischen Säulen, auch in einigen Mineralwässern durch Kohlensäure aufgelöst vor; das durch Praecipitation erhaltene ist weiss, wird an der Luft grün und braun, und verliert seine Kohlensäure.

Schwefelsaures Eisenoxydul, $FeO\ .\ SO_3$, kommt als Product neuerer Bildung in der Natur vor, mit schwefelsaurer Thonerde in der *Bergbutter*. Gerösteten Schwefelkies oder ungerösteten Speerkies lässt man an der Luft verwittern, begiesst die Masse wiederholt mit Wasser, und sammelt die ablaufenden Flüssigkeiten, fällt daraus durch metallisches Eisen

das Kupfer, und lässt das Eisensalz krystallisiren, reiner erhält man es durch Auflösen von Eisen in verdünnter Schwefelsäure. Schiefe rhombische Prismen, mit 7 Atomen Wasser verbunden, bläulich grün, an der Luft erhitzt, bildet sich Oxyd, durch Glühen wird die Schwefelsäure ausgetrieben. Lässt man den Eisenvitriol bei 80° krystallisiren, so bildet er mit 4 Atomen Wasser gerade rhombische Prismen.

Schwefelsaures Eisenoxyd, neutrales, $Fe_2O_3 . SO_3$, findet sich natürlich in Chili als *Coquimbit* mit 9 Atomen Wasser vor, wird durch Auflösen von Eisenoxyd in Schwefelsäure erhalten, ist ein weisses Pulver, in Wasser mit rothgelber Farbe löslich, verbindet sich mit schwefelsaurem Kali zu einer dem Alaun isomorphen, bald farblosen, bald violetten Verbindung, $KO . SO_3 + Fe_2O_3 . 3\ SO_3 + 24\ HO$. Die Schwefelsäure verbindet sich mit Eisenoxyd noch in folgenden Verhältnissen: wie 2 : 1, 1 : 1 und 1 : 2, in der Natur finden sich solche basische Salze in blättriger Form $= (Fe_2O_3)_2 . (SO_3)_5 + 18\ HO$ als *Copiapit* und in strahliger $= Fe_2O_3 . 2\ SO_3 + 21\ HO$, als *Vitriolocher* $= (Fe_2O_3)_2 . SO_3 + 6\ HO$, als *Apatelit* $2\ (Fe_2O_3)_2 . (SO_3)_3 + 3\ HO$ und im *Gelbeisenerz* $4\ Fe_2O_3 . SO_3 + KO . SO_3 + 9\ HO$; durch Kochen einer verdünnten Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd fällt $2\ (Fe_2O_5)_3 . SO_3 + 4\ HO$ nieder.

Phosphorsaures Eisenoxydul, $(FeO)_3 . PO_5$, entsteht durch Fällen von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron mit schwefelsaurem Eisenoxydul; ein weisses, unlösliches Pulver, welches an der Luft unter Sauerstoffaufnahme blau wird, kommt in der Natur vor als *Blaueisenerz* oder *Vivianit* (*Anglarit, Mullicit*) $6\ [(FeO)_3 . PO_5 + 8\ HO] + (Fe_2O_3)_3 . (PO_5)_2 + 8\ HO$; ferner findet sich die Phosphorsäure noch an Eisenoxydul gebunden im *Eisenapatit*, im *Triphylin*, im *Triplit*, im *Hetepozit* oder *Heterosit* und im *Huraulit*.

Basisch phosphorsaures Eisenoxyd, $Fe_2O_3 . PO_5 + 12\ HO$, entsteht durch Fällung von Eisenoxydsalzen mit phosphorsaurem Natron, ist weiss, verliert im Vacuo 8 Atome Wasser und beim Glühen die übrigen 4 Atome und verwandelt sich dann in ein braunes Pulver; in Salzsäure gelöst und durch Ammoniak gefällt, entsteht ein brauner, gallertartiger Niederschlag $= (Fe_2O_3)_3 . (PO_5)_2 + 16\ HO$. An Eisenoxyd gebunden findet sich die Phosphorsäure im *Grüneisenstein* $= 2\ (Fe_2O_3)_2 . PO_5 + 5\ HO$, im *Kakoxen* $(Fe_2O_3)_2 . PO_5 + 12\ HO$ und im *Delvauxit*.

Arsensaures Eisenoxydul findet sich mit arsensaurem Eisenoxyd verbunden im *Würfelerz* $FeO . Fe_2O_3 + AsO_5 + 6\ HO$.

Arsensaures Eisenoxyd als *Skorodit* $Fe_2O_3 . AsO_5 + 4 HO$ und mit schwefelsaurem Eisenoxyd im Eisensinter.

Kieselsäure geht auch mit Eisenoxydul mehrere Verbindungen ein, die sich theils künstlich beim Verhütten eisenhaltiger Erze erzeugen, theils in der Natur gebildet vorkommen.

Kieselsaures Eisenoxyd findet man in der Natur, ausser als neutrales Salz im *Anthosiderit* $= Fe_2O_3 . 3 SiO_3$, in mehrern Verhältnissen der Kieselsäure zum Eisenoxyd = 1 : 1; 3 : 1; 4 : 1.

Aridium. *Ad.*

Das Aridium scheint nach Ullgren's Untersuchungen ein neues Metall zu sein, welches etwa zwischen Cer und Eisen mitten inne steht. Im regulinischen Zustande konnte es noch nicht isolirt dargestellt werden; durch Glühen des Oxyds mit Kohle bildet sich, wie beim Uran, nur ein Oxydul. Das letztere löst sich in Salzsäure ohne Gasentwicklung. Das Oxyd löst sich in Salzsäure ohne Chlorentwicklung und hinterlässt beim Verdunsten einen nicht krystallisirenden, citronengelben, zerfliesslichen Rückstand. Das Oxyd giebt mit Schwefelsäure eine Verbindung, die in Wasser eine farblose Lösung bildet; das Oxyd in Lösung wird durch Schwefelwasserstoff in Oxydul verwandelt; letzteres wird durch Ammoniak grauweiss gefällt; die Farbe dieses Hydrats geht (nicht erst wie beim Eisen in Grün, sondern sogleich) in Lichtbraun über. Die Oxydullösung wird durch Galläpfelinfusion nicht gefällt, die Oxydlösung aber nicht schwarz, sondern tief indigblau; die Oxydlösungen werden durch essigsaures Natron dunkelgelbbraun gefärbt; selbst bei starkem *Säureüberschuss* wird die Aridoxydlösung von Rhodankalium tief roth gefärbt; von Schwefelalkalien werden die Aridlösungen schwarzgrün gefällt. Vor dem Löthrohre mit Soda behandelt geben die Aridverbindnngen kein Metallpulver.

Kobalt. *Co.* Nickel. *Ni.*

Beide Metalle finden sich in der Natur nicht selten vor, meist mit Schwefel und Arsen verbunden. Beide erhält man am besten aus ihren Oxyden durch Reduction derselben mittels Kohle oder Wasserstoff, oder durch Glühen ihrer sauerkleesauren Salze. Das Kobalt ist weissgrau, spröde, nur schwach magnetisch, spec. Gewicht 8,5 bis 8,7 (durch Wasserstoff reducirt = 8,956), spec. Wärme = 0,10696; das Nickel ist silberweiss, dehnbar, stark magnetisch, spec. Gewicht 8,82 bis 9,00 (durch Wasserstoff reducirt = 9,12), spec. Wärme = 0,10863; beide Metalle sind hart, strengflüssig, feuerbeständig, werden an der Luft nicht verändert, laufen beim Erhitzen wie Stahl an und entzünden sich in der Weissglühhitze.

OXYDE.

Kobaltoxydul, CoO. Nickeloxydul, NiO. Beide Oxyde werden durch Glühen ihrer kohlensauren Salze bei Ausschluss der Luft erhalten. Das Kobaltoxydul ist graugrün, das Nickeloxydul dunkelaschgrau; beide sind unschmelzbar und bilden mit 1 Atom Wasser Hydrate, die durch Kochen der aus den Salzen durch Alkalien erhaltenen Praecipitate gewonnen werden; das Kobaltoxydulhydrat, CoO . HO, ist ein rosenrothes, krystallinisches Pulver, luftbeständig, das Nickeloxydulhydrat, NiO . HO, apfelgrün; beide verbinden sich mit Säuren, so wie auch mit stärkern Basen.

Beim Gahrmachen des Kupfers bildet sich auf dem Heerde eine zerbrechliche Scheibe, welche durchscheinende, rubinrothe, regelmässige Oktaëder von Nickeloxydul enthält, sie sind nur durch Schmelzen mit doppeltschwefelsaurem Kali löslich zu machen.

Die neutralen in Wasser löslichen Salze des Nickeloxyduls und Kobaltoxyduls röthen Lakmus schwach, und werden durch Glühen zersetzt, ausser den schwefelsauren Salzen. Die krystallisirten Kobaltsalze sind pfirsichblüthroth, werden beim Entwässern meist blau, und schmecken adstringirend; die entsprechenden Nickelsalze sind grün, trocken blass grünlichgrau, von süsslich metallischem Geschmacke.

Durch Schwefelwasserstoff werden beider Oxydule Salze aus saurer Lösung nicht gefällt, durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak schwarz; durch Kaliumeisencyanür die des Kobalts grün, die des Nickels weiss, mit einem Stich ins Grüne; durch Kaliumeisencyanid die des Kobalts braunroth, des Nickels gelbgrün. Aetzkali giebt aus den Lösungen der Kobaltsalze einen mohnblauen, permanenten Niederschlag, der auf dem Filter grün, durch Kochen schmutzig blassroth wird; aus denen der Nickelsalze einen apfelgrünen, permanenten Niederschlag; Aetzammoniak schlägt das Kobaltoxydul blau, das Nickeloxydul grün nieder, beide Praecipitate sind im Ueberschuss auflöslich, das Kobaltoxydul mit blassrother Farbe, die an der Luft braun wird, das Nickeloxydul dagegen mit schön lasurblauer Farbe; bei Ueberschuss von Säure oder Gegenwart eines Ammoniaksalzes kommen beide Niederschläge gar nicht zum Vorschein; durch fixe kohlensaure Alkalien werden aus Kobaltlösungen permanente rothe, durch Kochen blau werdende Niederschläge hervorgebracht, aus Nickellösungen apfelgrüne permanente; kohlensaures Ammoniak schlägt Kobaltoxydul roth, das Nickeloxydul grün nieder, übrigens verhält sich das kohlensaure Ammoniak gleich dem Aetzammoniak. Vor dem Löthrohre auf der Kohle werden beider Oxydule Salze von Soda zu grauen, magnetischen Metallpulvern reducirt. Borax und Phosphorsalz geben mit beiden Oxyden vor dem Löthrohre gefärbte Gläser, mit Kobalt blaue, mit Nickel gelbrothe.

Zur Trennung beider Oxydule hat man 4 Methoden: a) die Oxydule werden in Aetzammoniak gelöst, mit luftfreiem Wasser verdünnt; Aetzkali fällt daraus Nickeloxydul, während Kobaltoxydul in Lösung bleibt; b) die mit Aetzkali gefällten und ausgewaschenen Oxydule werden mit Wasser angerührt und Chlor hineingeleitet, dabei scheidet sich Kobaltsesquioxyd aus und Chlornickel bleibt in Lösung ($2\,CoO + NiO + Cl = NiCl + Co_2O_3$); c) die Hydrate der Oxydule werden

durch Oxalsäure in oxalsaure Salze verwandelt, die überschüssige Säure mit Wasser entfernt, und jene in Aetzammoniak gelöst, bei dessen Verdunstung oxalsaures Nickeloxydul sich abscheidet, das Kobaltsalz aber in Lösung bleibt; d) die Hydrate werden in Cyankalium gelöst; aus der Lösung scheidet Quecksilberoxyd das Nickel aus, wonach das Kobalt durch salpetersaures Quecksilberoxydul gefällt wird.

Oxyde (Sesquioxyde), Co_2O_3, Ni_2O_3. Beide finden sich schon gebildet in der Natur vor, werden durch Schmelzen ihrer salpetersauren Salze oder durch Behandlung ihrer Oxyde mit unterchlorigsaurem Natron erhalten. Sie sind von schwarzer Farbe, geben beim Glühen Sauerstoff aus, lösen sich in Salzsäure unter Entwicklung von Chlor, in Ammoniak unter Entbindung von Stickstoff auf; mit Wasser bilden sie schwarze Hydrate mit 3 Atomen Wasser. Das Kobaltoxyd bildet mit den meisten Säuren Salze, die sich jedoch sehr bald in der Wärme und am Lichte zersetzen; am besten besteht die Lösung in Essigsäure die von intensiv dunkelbrauner Farbe ist. Die Salze des Oxyds sind braun; häufig bildet dasselbe aber mit dem Oxydul basische Doppelsalze von grüner Farbe. Das Kobaltoxyd mit Aetzkali geschmolzen, krystallisirt in quadratischen Tafeln, es bildet ein Hydrat, $Co_2O_3 . 3\,HO$, welches sich in Essigsäure ohne Zersetzung mit brauner Farbe auflöst. Das Oxyd und Oxydul vereinigen sich in mehreren Proportionen, $(CoO)_4 . Co_2O_3$ und $CoO . Co_2O_3$.

In der Natur kommt das Kobaltoxyd als sogenannte *Kobaltschwärze* und das Oxydul mit Mangansuperoxyd verbunden vor als *Erdkobalt* $CoO . 2\,MnO_2 + 4\,HO$.

Die Verbindungen dieser Elemente mit 2 At. Sauerstoff sind noch problematisch.

Verbindungen mit andern Elementen.

Chlorkobalt, $CoCl$, granatrothe, wasserhaltige luftbeständige Krystalle, die wässrige Lösung ist roth, wird beim Eindampfen blau, und bildet blaue, wasserfreie Krystalle; die wasserhaltige Verbindung wird beim Erhitzen zum Theil in Oxydul und Salzsäure zersetzt, zum Theil sublimirt sich das blaue Chlorür, welches beim Erkalten wieder roth wird.

Chlornickel, $NiCl$, wird durch unmittelbare Vereinigung seiner Elemente gewonnen, bildet glänzende Krystallschuppen von goldblassgelber Farbe; mit Wasser krystallisirt es in smaragdgrünen Säulen, die an der Luft zerfliessen; dieselben schmelzen beim Erhitzen, werden gelb und sublimiren sich unzersetzt.

Schwefelmetalle. Kobalt und Nickel verbinden sich beim Erhitzen mit Schwefel unter Feuererscheinung; es können mehrere Verbindungen dargestellt werden, nämlich CoS, Co_2S_3, CoS_2, NiS und NiS_2. In der Natur finden sich *Kobaltkies* = Co_2S_3, Kobaltglanz CoS_2 + CoAs; *Nickelglanz* = Ni_2S_3 + 2 NiAs, und *Nickelspiessglanzerz* NiS_2 + NiSb, *Nickelwissmuthglanz*.

Arsenmetalle. Arsenkobalt, CoAs, findet sich in der Natur als *Speisskobalt* in Oktaëdern und Würfeln; es ist zinnweiss, metallglänzend; im *Glanzkobalt* mit doppelt Schwefelarsen verbunden. Das natürlich vorkommende *Kupfernickel*, Ni_2As, ist metallglänzend, gelbröthlich, das *Arsennickel*, NiAs, weiss, giebt beim Glühen Arsen aus; in der *Kobaltspeise* der Blaufarbenwerke hat man oft blassröthliche quadratische Oktaëder gefunden, die aus Ni_4As_3 bestanden.

Salze.

Kohlensaures Kobaltoxydul ist im neutralen Zustande unbekannt; aus den Lösungen der Kobaltsalze wird durch kohlensaure Alkalien ein blassrothes Pulver gefällt, 2 CoO . CO_2 + 3 CoO . HO + 2 HO. Ebenso verhält sich Nickeloxydul zu Kohlensäure.

Die salpetersauren Salze des Nickeloxyduls und Kobaltoxyduls krystallisiren mit Wasser verbunden, und sind zerfliesslich. Wenn in der Kälte auf salpetersaures Kobaltoxydul salpetrigsaures Kali und Salpetersäure einwirken, bildet sich unter Stickoxydentwicklung ein gelber, krystallinischer Niederschlag von 2 KO . CoO . N_2O_8 + HO.

Schwefelsaures Kobaltoxydul, CoO . SO_3, durch Auflösen von Kobaltoxydul in Schwefelsäure erhalten; krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 7 Atomen Wasser in schiefen rhombischen Prismen, von rother Farbe, die an der Luft verwittern, über 20^0 krystallisirt es mit 6 Atomen Wasser; es ist geneigt, sich mit schwefelsauren Alkalien und 6 Atomen Wasser zu verbinden. Diesem ganz gleich verhält sich schwefelsaures Nickeloxydul. Durch Vermischung der grünen Nickellösung mit der rothen Kobaltlösung entsteht eine fast ungefärbte Flüssigkeit.

Arsenigsaures Kobaltoxydul findet sich in der Natur als *Kobaltbeschlag*, von rother Farbe, nicht krystallinisch; durch Glühen wird arsenige Säure ausgetrieben.

Arsensaures Kobaltoxydul, $(CoO)_3 . AsO_5$, kommt mit 8 Atomen Wasser verbunden als *Kobaltblüthe* vor, bildet rothe nadel- oder haarförmige Krystalle. Wenn eine Eisen, Kobalt und Arsensäure enthaltende Lösung mit Alkali gefällt wird, so scheidet sich erst weisses basisch arsensaures Eisenoxyd aus, dann rothes arsensaures Kobaltoxydul (Chaux métallique); durch Schmelzen dieses Salzes werden gerade Prismen von $CoO_4 . AsO_5$ erhalten; die Krystalle sind tief dunkelblau, gepulvert rosenroth.

Arsensaures Nickeloxydul, $(NiO)_3 . AsO_5$, findet sich im Mineralreiche als *Nickelocher* oder *Nickelblüthe* mit 8 Atomen Wasser verbunden; bildet apfelgrüne, derbe Massen.

Mit kieselsauren Salzen schmilzt das Kobaltoxydul zu blauen Glasmassen, *Smalte* $(CoO . 2\ SiO_3 + KO . 2\ SiO_3)$, zusammen.

Wenn die ammoniakalische Lösung eines Kobaltoxydulsalzes der Luft ausgesetzt wird, geht die hellrosenrothe Farbe in eine dunklere über und es bilden sich Salze, deren Basis aus den Elementen des Ammoniaks und einer höhern Oxydationsstufe des Kobalts zusammengesetzt ist. Fremy unterscheidet Fuscokobaltiaksalze mit $(H_3N)_4 . Co_2O_3$ in der Basis; Roseokobaltiaksalze mit $(H_3N)_5 . Co_2O_3$; Luteokobaltiaksalze mit $(H_3N)_6 . Co_2O_3$ und Oxykobaltiaksalze mit $(H_3N)_5 . CoO_2$ in der Basis. Es können daraus vier Reihen von überoxydirten Ammoniakkobaltsalzen dargestellt werden, die in ihrer Constitution den Salzen der Platinbasen und den zusammengesetzten organischen Basen von Hofmann und Wurtz gleichen.

Uranium. *U.*

Dieses Metall findet sich selten; man gewinnt es, indem man grünes Uranchlorür mit Kalium reducirt; es bildet ein schwarzes Pulver; trocken verbrennt es schon bei gelindem Erwärmen an der Luft mit lebhaftem Glanze; unter Wasser oxydirt es sich nicht; in verdünnten Säuren löst es sich unter Wasserstoffentwicklung auf.

OXYDE.

Uranhypoxyd $(U_4O_3?)$, ein sehr problematischer Körper, durch Reduction grünen Uranchlorürs mittelst Wasserstoff erhalten; der Rückstand (Uransubchlorür) wird in Wasser gelöst und durch Ammoniak gefällt; der Niederschlag ist braun und oxydirt sich an der Luft sehr schnell höher.

Uranoxydul, UO, welches lange für Uranmetall gehalten wurde, wird durch Glühen des Oxyd-Oxyduls in Wasserstoff, aus Chloruránkalium und Wasserstoff, durch Glühen eines Gemenges von salzsaurem Uranoxyd,

Salmiak und Kochsalz, oder durch Erhitzen des oxalsauren Uranoxyds in Wasserstoff erhalten; es bildet nach starkem Glühen kleine oktaëdrische Krystalle, ist stark metallglänzend, schwarzgrau, braunroth durchscheinend; durch geringes Erhitzen aus dem oxalsauren Salze erhalten ist es amorph, schwarz, selbstentzündlich; durch Praecipitation aus dem Chlorür mittelst Ammoniak als Hydrat, UO . HO, gewonnen ist es dunkelbraun; dieses ist in Säuren leicht löslich; das geglühte dagegen durchaus unlöslich. Die Uranoxydulsalze sind grün und gehen an der Luft oder durch oxydirende Mittel leicht in Oxydsalze über; ätzende Alkalien fällen rothbraunes Hydrat; kohlensaure geben grünes basisch kohlensaures Salz, welches sich besonders in kohlensaurem Ammoniak etwas löst, beim Auswaschen und Trocknen aber Hydrat wird.

Das diesem Oxyd entsprechende Chlorür wird erhalten, wenn man Uranoxyd oder Oxydoxydul mit Rus glüht und Chlorgas darüber leitet, es entwickelt sich Kohlensäure und Kohlenoxyd, während sich grünes, krystallinisches Uranchlorür sublimirt. Mit Wasser zerfällt es in Salzsäure und Uranoxydul.

Uranoxyd, *Uransäure*, U_2O_3, wird rein durch Oxydation des mit Ammoniak gefällten Oxyduls oder des durch Sonnenlicht aus dem oxalsauren Oxyd gefällten Oxyd-Oxyduls an der Luft erhalten, oder durch Erhitzen des salpetersauren Uranoxyduls und Auslaugen mit Wasser; das Hydrat, $U_2O_3 . 2 HO$, welches in der Natur als *Uranocher* vorkommt, ist gelb, röthet Lakmus, färbt Haematoxylin (Farbstoff des Campecheholzes) blau; bei 100° verliert es die Hälfte seines Wassers; bis gegen 300° erhitzt, verliert es alles Wasser und verwandelt sich in ein ziegelrothes Pulver, über 300° wird es unter Abgabe von 1/9 seines Sauerstoffs in das dunkelgrüne Oxyd-Oxydul verwandelt. In Säuren ist es leicht löslich, hat grosse Geneigtheit sich mit Basen zu verbinden, so dass es aus seinen Lösungen durch Alkalien stets als uransaures Salz gefällt wird; die uransauren Salze sind eigelb oder dunkelorange, in Wasser sämmtlich unauflöslich, lassen sich stark glühen, ohne Sauerstoff abzugeben, z. B. $KO . 2 U_2O_3$.

Mit Säuren bildet es citronengelbe Salze, die auf 1 Atom Oxyd nur 1 Atom Säure, z. B. $U_2O_3 . SO_3 + 4 HO$; $(U_2O_3)_2 . PO_5 + 5 HO$, enthalten und mit andern Salzen leicht Doppelsalze bilden; die in Wasser löslichen Salze schmecken adstringirend, röthen Lakmus, werden durch Glühen zersetzt.

Schwefelwasserstoff erzeugt aus saurer Lösung keine Fällung; Schwefelammonium giebt braunschwarzes Schwefeluran; ätzende Alkalien geben daraus gelbe permanente, kohlensaure dagegen im Ueberschuss lösliche Nieder-

schläge, durch Kochen wieder abscheidbar; Ferrocyankalium giebt einen rothbraunen Niederschlag; vor dem Löthrohr ertheilt das Uran dem Glas eine grüne Farbe in der innern, eine gelbe in der äussern Flamme.

Uranchlorid hat noch nicht dargestellt werden können; übergiesst man Uranoxyd mit Salzsäure, so bildet sich Uranoxychlorid ($U_2Cl_3 + 2\,U_2O_3$).

In der Natur findet sich das Uranoxyd an Phosphorsäure gebunden und mit basisch phosphorsaurem Kalk verbunden im *Uranit*, mit basisch phosphorsaurem Kupferoxyd verbunden im *Chalkolith* oder *Uranglimmer*, und endlich an Schwefelsäure gebunden im *Johannit*.

Uranoxyd-Oxydul, $UO + U_2O_3$, früher Uranoxydul genannt, findet sich natürlich als *Uranpecherz* oder *Pechblende*, wird durch Glühen des Oxyds erhalten, ist dunkelgrün, fast schwarz, unschmelzbar, feuerbeständig, in Säuren schwer löslich, bildet mit Wasser ein graugrünes Hydrat, welches in Säuren sich sehr leicht auflöst, und sich sehr schnell an der Luft höher oxydirt. Zur Darstellung von Uranpraeparaten wird Pechblende mit Schwefelsäure und etwas Salpetersäure innig vermengt und eingedampft, davon die wässrige Lösung in überschüssige Sodalösung gegossen, gekocht und filtrirt. — Das Filtrat enthält fast alles Uranoxyd, welches durch Neutralisation mit Säure abgeschieden wird.

Zink. *Zn.* Kadmium. *Cd.*

Das Kadmium findet sich nur in geringen Quantitäten in einigen Zinkerzen; das Zink kommt aber an Schwefel gebunden in der *Zinkblende* oder als kohlensaures oder kieselsaures Salz im *Galmei* vor. Die geröstete Zinkblende oder der gepochte Galmei wird mit Kohle gemengt, in grossen conischen Tiegeln oder Thoncylindern erhitzt, und die sich entwickelnden Zinkdämpfe in Wasser oder Vorlagen geleitet, in denen sie sich condensiren. Ist das Zink kadmiumhaltig, so wird das zuerst überdestillirende Kadmium besonders aufgefangen. Das metallische Zink wird durch nochmalige Destillation mit etwas Schwefel rein erhalten; von Arsenik, wenn es solchen erhält, wird es durch Schmelzen mit Salpeter gereinigt.

Das Zink ist bläulichgrauweiss, von strahlig blättrigem Gefüge, krystallisirt in langen sechsseitigen Säulen, stark metallglänzend, spec. Gewicht 6,8 bis 7,2, wenig biegsam, spec. Wärme = 0,09555, bei + 120 bis 150° ist es so dehnbar, dass es sich in Dräthe ziehen lässt; über 200° wird es dagegen so spröd, dass es leicht pulverisirbar ist; schmilzt über 400° und verflüchtigt sich in schwacher Weissglühhitze, überzieht sich an der

Luft mit einem grauen Häutchen; an der Luft bis 500° erhitzt, entzündet es sich, und verbrennt mit blendender bläulichweisser Flamme; in sehr fein vertheiltem Zustande zersetzt es das Wasser, so wie auch in compactem bei höherer Temperatur; mit ätzenden Alkalien geschmolzen oxydirt es sich unter Wasserstoffentwicklung und eben so löst es sich selbst in Salmiaklösung auf.

Kadmium ist zinnweiss, stark glänzend, kann in Oktaëdern krystallisirt erhalten werden, ist weich, biegsam, von fasrigem Gefüge, spec. Gewicht 8,6 bis 8,7, dehnbar, spec. Wärme = 0,05669, schmilzt vor dem Glühen und verwandelt sich ungefähr bei + 360° in geruchlose Dämpfe; wird an der Luft nicht gleich blind, verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit braunem Rauche.

OXYDE.

Zinkhypoxyd ist das graue Häutchen, womit sich das Zink an der Luft überzieht; durch Erhitzen oxalsauren Zinkoxyds entsteht eine ähnliche Verbindung. Kadmiumhypoxyd, Cd_2O, bildet sich beim Erhitzen des oxalsauren Kadmiumoxyds in verschlossenem Raume bei + 320 bis 350° ($2\,CdO \,.\, C_2O_3 + 3\,CO_2 + CO + Cd_2O$); chromgrünes Pulver, brennt an der Luft wie Zunder, zersetzt sich, wie alle Hypoxyde, mit Säuren in Metall und Oxyd.

Zinkoxyd, ZnO, wird durch Verbrennung des Metalls oder durch Glühen des kohlensauren Salzes erhalten; ist ein weisses lockres Pulver, wird beim Erhitzen citronengelb, sehr schwer schmelzbar, feuerbeständig; im Grossen bereitet, bildet es zuweilen sechsseitige Prismen von gelber Farbe; mit Wasser giebt es ein Hydrat, ZnO . HO, welches gewöhnlich ein weisses, voluminöses Pulver bildet, aber auch in glänzenden, farblosen Säulen erhalten werden kann.

Die Zinkoxydsalze sind farblos, von zusammenziehendem, ekelerregendem Geschmacke; die neutralen in Wasser löslichen Salze röthen Lakmus; ebendieselben werden durch Glühen zersetzt, ausser schwefelsaurem Zinkoxyd und den Salzen feuerbeständiger Säuren.

Von Schwefelwasserstoff werden die Zinksalze nur aus ganz neutralen Lösungen gefällt, von Schwefelwasserstoff-Ammoniak und Kaliumeisencyanür weiss; die ätzenden Alkalien und kohlensaures Ammoniak bewirken weisse im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht auflösliche Niederschläge; nur die fixen kohlensauren Alkalien bewirken permanente Fällungen. Vor dem Löthrohre mit Soda erhitzt, geben diese Salze auf der Kohle einen citronengelben Beschlag, der nach dem Erkalten wieder weiss, mit salpetersaurem Kobaltoxydul geglüht schön grün wird, aber kein regulinisches Metall.

Kadmiumoxyd, CdO, ist braungelb, unschmelzbar, feuerbeständig, wird durch langsames Verbrennen des Metalls (in Zinköfen) in braun-

schwarzen glänzenden Nadeln erhalten, welche aus regulären Oktaëdern und Leucitoëdern bestehen; spec. Gewicht = 8,11; bildet mit Wasser ein weisses Hydrat, $CdO . HO$.

Die Kadmiumoxydsalze sind weiss oder farblos, von herbmetallischem Geschmacke, verhalten sich wie die entsprechenden Zinkoxydsalze rücksichtlich ihrer Reaction und Zersetzbarkeit in der Hitze.

Durch Schwefelwasserstoff werden sie auch aus sauren Lösungen gelb gefällt, der Niederschlag löst sich nicht in Schwefelalkalien; von Kaliumeisencyanür werden sie weiss praecipitirt; die ätzenden fixen Alkalien und alle kohlensauren Alkalien geben damit weisse permanente Niederschläge; nur Aetzammoniak bewirkt einen Niederschlag, der im Ueberschuss löslich ist. Durch Zink, nicht durch Eisen, wird aus seinen Lösungen metallisches Kadmium in grauen Blättchen gefällt; erhitzt man sie vor dem Löthrohre auf Kohle, so beschlägt dieselbe mit einem gelbrothen Pulver und pfauenschweifartiger Umgrenzung.

Zinkhyperoxyd, ZnO_2, aus Zinkoxydhydrat und Wasserstoffhyperoxyd erhalten, ist weiss, unlöslich, leicht schmelzbar.

Verbindungen mit andern Elementen.

Chlorzink, $ZnCl$; Zink in Chlorgas verbrannt oder Kochsalz mit schwefelsaurem Zinkoxyd erhitzt, liefert eine weisslich graue, durchsichtige Masse von Wachsconsistenz, in Nadeln sublimirbar; Zink in Salzsäure aufgelöst und zur Syrupsconsistenz abgedampft verliert Salzsäure, indem ein Oxychlorid entsteht; mit conc. Salzsäure bis — 10° abgekühlt, liefert es wasserhaltige, stumpfe Oktaëder, äusserst zerfliesslich, in Aether löslich, röthet Lakmus; mit Ammoniak vereinigt es sich zu zwei krystallinischen Verbindungen, nämlich $ZnCl + 2\ H_3N + HO$ und $2\ (ZnCl + H_3N) + HO$; beim Erhitzen hinterlassen sie $H_3N + 2\ ZnCl$.

Iodzink wird durch Iod, Zink und Wasser erhalten, krystallisirt in Würfeln und Oktaëdern, ist zerfliesslich und bildet mit Iodkalium, Iodnatrium, Iodammonium, Iodbarium, Iodstrontium, Iodcalcium und Iodmagnesium Doppelverbindungen.

Chlorkadmium, $CdCl$, krystallisirt mit Wasser in vierseitigen, rechtwinkligen Säulen, die in trockner Luft verwittern; wasserfrei sublimirt es sich beim Erhitzen in glänzenden durchsichtigen Schuppen.

Schwefelzink, ZnS, findet sich natürlich in der *Zinkblende*, in regulären Dodekaëdern krystallisirt; diamantglänzend und von verschiedener Farbe; künstlich können Zink und Schwefel direct nur wenig mit einander vereinigt werden, leichter durch Glühen des Oxyds mit Schwefel; es

bildet sich dann ein gelbbraunes Pulver; durch Praecipitation erhalten ist es weiss. Mit Zinkoxyd verbunden findet es sich im *Voltzit* $ZnO + 4\,ZnS$; diese Verbindung erzeugt sich auch zuweilen in Hütten bei gewissen Schmelzprocessen in schwefelgelben, blättrigen und nadelförmigen Krystallen.

Schwefelkadmium, CdS, kommt in der *Zinkblende* vor und rein als *Greenockit;* das künstlich dargestellte bildet glimmerartige, citronengelbe Blättchen, schmelzbar in der Weissglühhitze, feuerbeständig.

Salze.

Kohlensaures Zinkoxyd, $ZnO \cdot CO_2$, kommt in der Natur als *Zinkspath* oder *edler Galmei* in Rhomboëdern krystallisirt vor.

Basisch kohlensaures Zinkoxyd, $3\,ZnO \cdot HO + 2\,ZnO \cdot CO_2$, findet sich natürlich als *Zinkblüthe*, und wird künstlich durch Fällung der Zinksalze mit kohlensauren Alkalien dargestellt; weisses Pulver; je nach der Bereitungsweise ist der Gehalt an Hydrat verschieden.

Kohlensaures Kadmiumoxyd, $CdO \cdot CO_2$, wird durch kohlensaure Alkalien aus den Lösungen der Kadmiumsalze gefällt; weisses Pulver.

Die salpetersauren Salze dieser Metalle krystallisiren mit Wasser, und sind sehr zerfliesslich.

Schwefelsaures Zinkoxyd, *weisser Vitriol*, $ZnO \cdot SO_3$, wird im Grossen durch Rösten und Auslaugen schwefelzinkhaltiger Erze gewonnen; im Kleinen durch Auflösen von Zink in verdünnter Schwefelsäure; krystallisirt mit 7 Atomen Wasser in geraden rhombischen Prismen, verwittert an der Luft wenig; bei 100^0 hält es nur noch 1 Atom Wasser zurück; über 30^0 krystallisirt es mit 6 Atomen Wasser in schiefen rhombischen Prismen, verbindet sich mit andern Sulphaten und 6 Atomen Wasser zu Doppelsalzen. 100 Theile Wasser lösen bei 0^0 43,02 Theile wasserfreies schwefelsaures Zinkoxyd auf, bei $+ 100^0$ aber 95,03 Theile. Schwefelsäure bildet mit Zink mehrere basische Salze, so das 1 Atom Schwefelsäure sich mit 2, 3, 4 und 8 Atomen Zinkoxyd verbinden kann; auch vereinigt es sich mit Ammoniak.

Schwefelsaures Kadmiumoxyd, $CdO \cdot SO_3$, krystallisirt mit 4 Atomen Wasser in rechtwinkligen Prismen, welche an der Luft verwittern, oder auch mit 1 Atom Wasser; mit schwefelsauren Alkalien und 6 Atomen Wasser bildet es leicht krystallisirbare Doppelsalze.

Kieselsaures Zinkoxyd findet sich im *Galmei*, $2\ (ZnO)_3 . SiO_3 + 3\ HO$, in rechtwinkligen Oktaëdern von verschiedener Farbe, wasserfrei im *Wilhelmit*.

Blei. *Pb*.

Dieses Metall findet sich in der Natur ziemlich häufig an Schwefel gebunden vor, als grösste Seltenheit gediegen; durch Rösten von *Bleiglanz* erhält man schon einen grossen Theil metallisches Blei (**es bildet sich ausserdem PbO und etwas** $PbO . SO_3$), man fügt alsdann noch Kohle zu und erhält das Blei vollkommen reducirt. Zur Gewinnung des Bleis aus Bleiglanz erhitzt man die Erze mit Eisen (*Niederschlagsarbeit*). Man gewinnt Blei auch durch Reduction von Bleiglätte (Bleioxyd) oder Bleispath (kohlensaurem Bleioxyd) mit Kohle. Chemisch rein erhält man Blei durch Glühen von schwefelsaurem Bleioxyd mit Kohle und kohlensaurem Kali.

Das Blei ist bläulich grau, stark metallglänzend, kann in regulären Oktaëdern krystallisirt erhalten werden, spec. Gewicht 11,445, ist sehr weich, lässt sich leicht walzen, nicht gut in Dräthe ziehen, färbt etwas ab, klingt nicht, knirscht nicht beim Biegen, spec. Wärme = 0,0314, schmilzt um + 325°, ist in Weissglühhitze flüchtig, überzieht sich an der Luft mit einem grauen Häutchen (Hypoxyd); anhaltend an der Luft erhitzt, wird es zu Oxyd; in Wasser oxydirt es sich nur, wenn dieses Kohlensäure oder atmosphaerische Luft enthält; wird von etwas verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure nicht angegriffen.

OXYDE.

Bleihypoxyd, Pb_2O, bildet sich als grauer Ueberzug auf metallischem Blei an der Luft; am besten erhält man es durch Erhitzen von oxalsaurem Bleioxyd auf + 300°; sammtschwarzes Pulver, Quecksilber zieht kein Blei davon aus; durch Glühhitze, Säuren und ätzende Alkalien wird es in Oxyd und Metall zerlegt; theilweise erhitzt, verglimmt es an der Luft wie Zunder.

Bleioxyd, PbO, wird durch Glühen von salpetersaurem Bleioxyd erhalten, bildet ein gelbes Pulver oder gelbe metallglänzende Schuppen, hat meistens einen Stich ins Rothe, schmilzt beim Glühen zu einer bald rothen bald gelben (isomeren), undurchsichtigen, polyëdrischen Masse (*Bleiglätte*, *Lithargyrum*); nur in hohen Hitzegraden flüchtig; bräunt

feuchtes Curcumaepapier; es löst sich etwas in Wasser, leichter in ätzenden fixen Alkalien auf nassem wie auf pyrochemischem Wege, und krystallisirt daraus in durchscheinenden rothen oder gelben Dodekaëdern oder rhombischen Oktaëdern ohne Wasser.

Fügt man zu essigsaurem Bleioxyd Ammoniak, so setzt sich unter gewissen Bedingungen ein farbloses, oktaëdrisches Hydrat, $3PbO + HO$, ab. Setzt man zu einem löslichen Bleisalze kaustisches Kali, so fällt ein Hydrat von Bleioxyd nieder, $2PbO + HO$, welches erst über 100^0 sein Wasser abgiebt.

Mit Säuren bildet das Bleioxyd meist farblose Salze; die neutralen, in Wasser löslichen, röthen Lakmus und schmecken süsslich zusammenziehend; an der Luft zersetzen sie sich allmählich.

Aus ihren Lösungen werden sie durch Schwefelwasserstoff schwarz gefällt, durch Kaliumeisencyanür weiss; Aetzkali und Aetznatron bewirken weisse, im Ueberschuss leicht lösliche Niederschläge, Aetzammoniak und die kohlensauren Alkalien dagegen weisse permanente; Salzsäure scheidet einen weissen voluminösen Niederschlag aus, der sich im Kochen auflöst, beim Erkalten aber in Krystallnadeln wieder ausscheidet; Schwefelsäure bewirkt auch einen weissen Niederschlag, der nur in kochender Salpetersäure löslich ist; Zink, Kadmium, Zinn schlagen schwarzgraue, glänzende Blättchen von metallischem Blei nieder. Vor dem Löthrohre mit Soda auf Kohle erhitzt, liefern Bleisalze ein glänzendes, hämmerbares Metallkorn und einen gelben Beschlag.

Braunes Bleihyperoxyd, PbO_2, kommt als *Schwerbleierz* natürlich vor, wird durch Schmelzen der Mennige mit Aetzkali in sechsseitigen Tafeln erhalten; ist von dunkelbrauner Farbe, bildet mit Ammoniak salpetersaures Bleioxyd und Wasser, mit Schwefel gerieben entzündet es sich, absorbirt schweflige Säure. Mit Kali und Natron geht es beim Zusammenschmelzen Verbindungen ein, die in wenig Wasser gelöst bei vorsichtigem Eindampfen krystallisirt erhalten werden können; die Krystalle werden aber durch Wasser zersetzt.

Rothes Bleihyperoxyd, Pb_4O_5, $(3\,PbO + PbO_2)$, *Mennige*. Feingeschlämmte Bleiglätte wird längere Zeit bis nicht ganz zum Glühen erhitzt, und dann sehr langsam erkalten gelassen; auch erhält man es durch Kochen von Bleihyperoxyd mit einer Lösung von Bleioxyd in Aetzkali. Scharlachrothes Pulver, verliert beim Glühen einen Theil seines Sauerstoffs, wird von concentrirter Essigsäure vollständig aufgelöst, lässt aber beim Verdünnen braunes Hyperoxyd fallen, verwandelt sich mit Schwefelsäure unter Sauerstoffentwicklung in schwefelsaures Bleioxyd, von Salpetersäure oder Salzsäure wird es in braunes Hyperoxyd und salpetersaures Bleioxyd oder Chlorblei zersetzt.

Es scheint auch ein *Bleisesquioxyd*, Pb_2O_3, zu existiren; eine Lösung von Bleioxydhydrat in Aetzkali scheidet auf Zusatz von unterchlorigsaurem Natron

ein gelbrothes Pulver ab, welches mit Salzsäure ein gelbes lösliches Chlorid bildet, das auf Zusatz von Kalihydrat das unveränderte Oxyd wieder ausscheidet; von andern Säuren wird es in Bleioxyd und Hyperoxyd zersetzt.

Verbindungen mit andern Elementen.

Chlorblei. PbCl, findet sich natürlich als *Cotunnit*, mit kohlensaurem Bleioxyd im *Hornbleierz*, krystallisirt in quadratischen Säulen oder Nadeln ohne Krystallwasser, schmilzt beim Erhitzen, löst sich in 22 Theilen kochendem und 135 Theilen kaltem Wasser, verbindet sich in mehrern Proportionen mit Bleioxyd, wovon eine unter dem Namen *Mendipit* = PbCl + 2 PbO in der Natur vorkommt. Die Verbindung PbCl + PbO, *Pattinson's* Bleiweiss, wird erhalten durch Vermischen einer Chlorbleilösung mit Kalkwasser; die Verbindung PbCl + 5 PbO, Cassler Gelb, wird durch Zusammenschmelzen beider Bestandtheile dargestellt.

Bromblei, PbBr, weisses krystallinisches Pulver, schmilzt beim Erhitzen zu einem rothen Liquidum, welches beim Erstarren citronengelb wird; in heissem Wasser ein wenig löslich, beim Erkalten herauskrystallisirend; geht mit Bleioxyd die Verbindung Pb Br + PbO ein.

Iodblei, PbI, citronengelbes Pulver, löst sich in 1235 Th. kaltem und 194 Th. kochendem Wasser; aus der heissen Lösung schiesst es beim Erkalten in goldglänzenden sechsseitigen Schuppen an; Iodblei geht eben sowohl mit Bleioxyd, als mit Iodwasserstoffsäure Verbindungen ein. Reibt man frischgefälltes Bleioxydhydrat mit 1/4 seines Gewichtes Iod, bis es weinroth geworden, und kocht es mit Wasser, bis der Ueberschuss an Iod vertrieben, so erhält man ein rothes Praeparat; wird dieses noch längere Zeit mit Wasser gekocht, so bildet es blaues Iodblei. Das Iodblei lässt sich mit 1, 3 und 5 At. Bleioxyd vereinigen, z. B. PbI . PbO und PbI . 3PbO.

Schwefelblei, PbS, findet sich im *Bleiglanz* in schwarzgrauen, metallglänzenden Würfeln und Oktaëdern; durch Schwefelwasserstoff wird es meist als ein grauschwarzes Pulver erhalten, wird nur durch concentrirte Salzsäure in Chlorblei und Schwefelwasserstoff zersetzt.

Selenblei, PbSe, ist natürlich gefunden worden; beide Elemente vereinigen sich beim Erhitzen unter Feuererscheinung; hellgraue poröse Masse; auch mit Selenkobalt kommt es natürlich vor als *Selenkobaltbleierz.*

Salze.

Kohlensaures Bleioxyd, PbO . CO_2, findet sich natürlich als *Weissbleierz* (*Bleispath*) in glänzenden rhombischen Säulen; das *Bleiweiss* (*Cerussa*), PbO . HO + 2 PbO . CO_2 oder PbO . HO + 3 PbO . CO_2, wird im Grossen dadurch dargestellt, dass über Bleiplatten Essigdämpfe geleitet werden, oder dass man durch eine Lösung von basisch-

essigsaurem Bleioxyd Kohlensäure streichen lässt; blendend weisses Pulver, ohne Wasser, löslich in Aetzkali, sowie auch in 50551 Theilen kaltem Wasser; mit Chlorblei findet es sich im *Bleihornerz* $PbCl + PbO . CO_2$; mit kohlensaurem Kalk im *Plumbocalcit* $\left.\begin{matrix}CaO\\PbO\end{matrix}\right\} . CO_2$; mit kohlensaurem Zinkoxyd im *Zinkbleispath* $ZnO . CO_2 + 6 PbO . CO_2$.

Salpetersaures Bleioxyd, $PbO . NO_5$, krystallisirt in wasserfreien Oktaëdern oder Tetraëdern, die bald durchsichtig, bald weiss sind; geht mit Bleioxyd mehrere basische Verbindungen ein.

Salpetrigsaures Bleioxyd, $PbO . NO_3$; digerirt man eine Lösung von salpetersaurem Bleioxyd mit metallischem Blei, leitet zur Zersetzung des gebildeten basisch salpetrigsauren Bleioxyds Kohlensäure hinein, und dampft die filtrirte Flüssigkeit ab, so erhält man dunkelgelbe Oktaëder, die in Wasser leicht löslich sind, und beim Abdampfen der Lösung sich in salpetersaures Bleioxyd verwandeln. Die salpetrige Säure geht mit Bleioxyd noch zwei basische Verbindungen ein, $(PbO)_2 . NO_3 + HO$ und $(PbO)_4 . NO_3 + HO$. Ausser diesen Salzen hat man durch Digestion einer Lösung von salpetersaurem Bleioxyd mit metallischem Blei folgende Verbindungen von untersalpetersaurem Bleioxyd dargestellt: $(PbO)_7 . (NO_4)_2 + 3 HO$ und $(PbO)_2 . NO_4 + 4 HO$.

Schwefelsaures Bleioxyd, $PbO . SO_3$, natürlich als *Vitriolbleierz*, oder durch Einhängen von Chlorblei in Wasser über schwefelsaures Kali erhalten, krystallisirt in farblosen rhombischen Pyramiden oder Tafeln; das gefällte ist ein weisses, schweres Pulver, in 22816 Theilen kaltem Wasser löslich, löst sich in kochender Salpetersäure und Salzsäure; aus letzterer setzt es Krystalle von Chlorblei ab; von einer Lösung des einfach weinsauren Kalis sowie von Ammoniaksalzen wird es sehr leicht aufgelöst und zersetzt; mit kohlensaurem Bleioxyd verbunden, findet es sich im *Lanarkit* $= PbO . SO_3 + PbO . CO_2$ und im *Leadhillit* $= PbO . SO_3 + 3 PbO . CO_2$. Basisches Salz, durch Digestion mit Ammoniak erhalten, ist $= (PbO)_2 . SO_3$.

Phosphorsaures Bleioxyd, zweibasisches, $(PbO)_2 . HO . PO_5$, weisses, in Wasser und Essigsäure unlösliches Pulver, leicht löslich in Salpetersäure und Aetzkali, schmilzt leicht und krystallisirt beim Erkalten; im Moment des Erstarrens wird die Masse noch einmal leuchtend, entsteht durch Zusatz von gewöhnlich phosphorsaurem Natron zu heisser Chlorbleilösung; dreibasisches, $(PbO)_3 . PO_5$, findet sich mit Chlorblei,

Fluorcalcium und besonders mit arsensaurem Bleioxyd verbunden vor: im *Pyromorphit* $3\,(PbO)_3 . PO_5 + PbCl$, *Mimetesit*, *Hedyphan* u. s. w. Aehnliche Verbindungen werden krystallinisch erhalten durch Zusammenschmelzen von dreibasisch phosphorsaurem Natron mit Chlorblei; das durch Digestion des zweibasischen Salzes mit Ammoniak oder das durch Fällung eines Bleisalzes mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak bereitete dreibasisch phosphorsaure Bleioxyd ist ein weisses Pulver, welches beim Erhitzen schmilzt und sich unter Abgabe von Bleioxyd in das erstere Salz verwandelt.

Wismuth. *Bi.*

Das Wismuth kommt meist gediegen vor; durch Aussaigern wird es daher im Grossen erhalten; rein erhält man es durch Reduction des basisch salpetersauren Wismuthoxyds mit Kohle; es ist silberweiss, in's Rothe spielend, glänzend, krystallisirt in Rhomboëdern von 87°40′, spec. Gewicht 9,799; dasselbe nimmt durch Druck ab bis 9,566; es ist von grossblättrigem Bruch, sehr spröde und pulverisirbar, spec. Wärme = 0,03084, schmilzt bei + 260°, lässt sich in der Weissglühhitze verflüchtigen, dehnt sich beim Erstarren bedeutend aus, überzieht sich an der Luft mit einem grauen Häutchen von Schwefelwismuth, verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit bläulicher Flamme zu Oxyd.

OXYDE.

Wismuthoxydul (BiO?) bildet sich beim Schmelzen des Wismuths wenige Grade über dessen Schmelzpunkte; man gewinnt es, wenn basisch salpetersaures Wismuthoxyd mit überschüssigem Zinnchlorür in verschlossenen Gefässen digerirt wird. Kohlschwarzes Pulver, entzündlich, wie Zunder verbrennend, in siedender Salzsäure löslich; durch verdünnte Salpetersäure zerfällt es in Oxyd und Metall.

Wismuthoxyd, BiO_3, findet sich natürlich als *Wismuthocher*, wird durch Glühen des basisch salpetersauren Wismuthoxyds erhalten, ist ein strohgelbes Pulver, schmilzt beim Erhitzen zu einer dunkelbraunen Masse, welche beim Erkalten ein gelbes Glas bildet, verflüchtigt sich erst in starker Glühhitze, bildet mit Wasser ein Hydrat, welches beim Kochen sein Wasser verliert, verbindet sich mit Säuren zu farblosen Salzen.

Die Wismuthsalze zersetzen sich durch Glühen bei Zutritt der Luft, charakterisiren sich aber vorzüglich dadurch, dass sie durch Wasser in saure und basische Salze zerlegt werden.

Man erkennt daher ihre Gegenwart in Flüssigkeiten dadurch, dass diese auf Zusatz von Wasser sich trüben; durch Schwefelwasserstoff werden sie schwarz gefällt, durch Kaliumeisencyanür weiss; die ätzenden Alkalien und kohlensaures Natron bewirken weisse, permanente Niederschläge, nur kohlensaures Ammoniak einen weissen, im Ueberschuss löslichen; Kupfer und Zink schlagen das Wismuth regulinisch nieder. Vor dem Löthrohre mit Soda auf Kohle behandelt, liefern die Wismuthsalze ein sprödes Metallkorn und einen strohgelben Beschlag.

Wismuthhyperoxyd, BiO_4; wird auf frischpraecipitirtes Wismuthoxyd, welches in mässig verdünnter Kalilauge aufgerührt ist, Chlorgas geleitet, so scheidet sich ein ochergelber Körper ab, der, mit salpetersäurehaltigem Wasser sorgfältig ausgewaschen, das Hyperoxyd als schwarzbraune Masse hinterlässt, diese wird durch Säuren sehr leicht zersetzt.

Wismuthsäure, BiO_5; leitet man in ein Gemenge frischgefällten Wismuthoxydhydrats und ganz concentrirter Kalilauge Chlorgas, so bildet sich eine blutrothe Masse, welche durch Auswaschen mit Wasser und mässig verdünnter Salpetersäure in der Kälte von Kali, unterchloriger Säure und Oxyd befreit wird; die so erhaltene wasserhaltige Wismuthsäure ($BiO_5 . HO$) ist ein hellrothes Pulver, welches gegen 130⁰ sein Wasser verliert und braun wird; über 130⁰ wird sie unter Abgabe von Sauerstoff zersetzt; von Schwefelsäure wird sie zersetzt; durch concentrirte Salpetersäure wird sie gelb, was nur eine andere Modification der Säure ist; die wasserfreie Säure wird durch kochende Salpetersäure grün; mit Salzsäure entwickelt sie Chlor; von Kali wird sie nur wenig aufgelöst, bildet aber damit eine rothe Lösung; aus der rothen Lösung scheidet sich ein weisses Kalisalz ab, dessen Säure eine gelbe Modification ist. Diese Modification, $BiO_5 . 2\,HO$, wird erhalten, wenn in ein Gemenge von aufgelöstem Aetzkali und unterchlorigsaurem Kali eine Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd eingetragen wird; sie ist sehr leicht zersetzbar.

Die Wismuthsäure vereinigt sich mit dem Wismuthoxyd in mehreren Verhältnissen zu gefärbten Verbindungen. Neutrales wismuthsaures Wismuthoxyd ($BiO_3 . 3\,BiO_5$) ist trocken, von grüner Farbe, als Hydrat mit 5 Atomen Wasser dunkelroth. Basisch wismuthsaures Wismuthoxyd ($BiO_3 . BiO_5$) ist ein dunkelbraunes Pulver, und stark basisch wismuthsaures Wismuthoxyd, $(BiO_3)_3 . BiO_5$, ist leberbraun.

Verbindungen mit andern Elementen.

Chlorwismuth, $BiCl_3$, durch Verbrennung von Wismuth in Chlorgas oder aus Wismuth und Quecksilberchlorid erhalten, ist grauweiss, nicht krystallinisch, schmelzbar und sublimirbar; aus Wismuthoxyd und conc. Salzsäure bereitet krystallisirt es mit Wasser in farblosen Säulen.

Wismuthoxychlorid, *basisch Chlorwismuth*, $BiCl_3 + 2 BiO_3 + 3 HO$, entsteht, wenn zu einer Auflösung von Wismuth in Salpetersäure eine verdünnte Kochsalzlösung gesetzt wird; es bildet entweder ein schneeweisses Pulver oder perlmutterglänzende Schuppen.

Schwefelwismuth, BiS_3, findet sich natürlich als *Wismuthglanz* in geraden rhombischen Säulen, von bleigrauer Farbe und Metallglanz; als schwarzes Pulver wird es aus den Wismuthoxydlösungen durch Schwefelwasserstoff gefällt; durch unmittelbare Vereinigung von Schwefel und Wismuth erhält man eine metallglänzende, hellbleigraue, blättrige Masse, die nur schwer schmilzt und beim Erstarren sich um $^1/_4$ ihres Volumens ausdehnt; beim Umschmelzen verliert sie immer etwas Schwefel. Mit Schwefelkupfer und Schwefelblei kommt es in der Natur vor als *Nadelerz* $= (PbS)_4 . BiS_3 + (Cu_2S)_2 . BiS_3$.

Ein Wismuthsulphuret, BiS_2, erhält man durch Zusammenschmelzen von 3 Theilen Schwefel mit 10 Theilen Wismuthmetall, krystallisirt in Prismen.

Salze.

Salpetersaures Wismuthoxyd, $BiO_3 . 3 NO_5$; durch Auflösen des Metalls in Salpetersäure und Abdampfen erhält man es in vierseitigen Prismen mit 9 Atomen Wasser; setzt man diesem die 24fache Menge Wasser unter anhaltendem Umrühren zu, so scheidet sich ein schneeweisses, aus kleinen Schuppen bestehendes Pulver ab von basisch salpetersaurem Wismuthoxyd, *Magisterium Bismuthi*, *Pulvis Marcasitae*, $(BiO_3)_5 . (NO_5)_4 + 9 HO$.

Kieselsaures Wismuthoxyd mit phosphorsaurem findet sich in der Natur als *Kieselwismuth* $= 2 (BiO_3)_2 . (SiO_3)_5 + (BiO_3)_2 . PO_5$.

Kupfer. *Cu.*

In der Natur findet sich das Kupfer gediegen, häufiger als Oxydul, Oxyd und kohlensaures Salz, am häufigsten aber an Schwefel gebunden;

man gewinnt daher auch das Kupfer meistentheils aus Schwefelverbindungen, denen in der Regel Schwefeleisen beigemischt ist.

Die gewöhnliche Art der Kupferausscheidung ist folgende: das Kupfererz wird mit Schwefeleisen geröstet; das Röstproduct (basische Verbindungen von Kupfer und Eisen mit Schwefelsäure) wird mit quarzhaltigen Mineralien zusammengeschmolzen; hierdurch bildet sich kieselsaures Eisenoxydul $[(FeO)_3 . (SiO_3)_2]$ und wieder Schwefelkupfer, welches sich am Boden des Ofens in einer Grube ansammelt (*Kupferstein*). Diese Masse wird nun von neuem einem langen Röstprocesse unterworfen; das so gebildete Kupferoxyd wird zur Reduction mit Kohle und etwas Quarz (um das im Kupfer noch enthaltene Eisen zu verschlacken) erhitzt; das Product dieses Processes ist das sogenannte *Schwarzkupfer* oder *Rohkupfer*, welches immer noch etwas Eisen und Schwefel und häufig auch Silber enthält. Um das Kupfer von den ersten Verunreinigungen vollends zu befreien, wird es in Flammöfen allmählich zum Schmelzen gebracht, heftig zuströmender Gebläseluft ausgesetzt, und die durch Oxydation jener Einmengungen sich bildende Schlacke abgezogen. Diesen Process nennt man das *Gahrmachen*, und das Product *Gahrkupfer*, *Rosettenkupfer*.

Ein reines Kupfer erhält man, wenn aus dem Grubenwasser, welches sich mit dem durch allmähliche Oxydation des Schwefelkupfers gebildeten schwefelsaurem Kupferoxyd geschwängert hat (*Caementwasser*), durch Eisenstangen metallisches Kupfer niedergeschlagen wird (*Caementkupfer*).

Das Kupfer ist von rother Farbe, stark metallglänzend, ziemlich hart, äusserst dehnbar, von schönem Klang, hat einen hakigen Bruch; es kann krystallisirt erhalten werden durch lange Einwirkung von Holz auf Kupferlösung, durch Phosphor, durch den galvanischen Strom; seine Krystalle gehören dem regulären Oktaëder an; spec. Gewicht des geschmolzenen 8,92, des in feinen Drath gezogenen 8,952, spec. Wärme = 0,095, schmilzt erst in der Weissglühhitze und zwar schwerer als Silber, leichter als Gold, verflüchtigt sich im Focus des Hohlspiegels; es oxydirt sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht; ist es jedoch mit Wasser, vorzüglich salzhaltigem, befeuchtet, so setzt sich sogenannter Grünspan, basisches Chlorkupfer oder kohlensaures Kupferoxyd an; bei starkem Glühen oxydirt es sich, ohne sich zu entzünden; im Knallgasgebläse verbrennt es mit blendend grünlicher Flamme; nur bei Weissgluth ist es wenig Wasser zu zersetzen im Stande.

OXYDE.

Kupferoxydul, Cu_2O, findet sich in der Natur als *Rothkupfererz* in hexaëdrischen Gestalten, wird durch Glühen von trocknem Kupferchlorür mit kohlensaurem Natron erhalten, oder wenn gleiche Theile schwefelsaures Kupferoxyd und Zucker in Wasser gelöst und mit Aetznatron gekocht werden. Es ist ein bräunlich rothes Pulver, schmilzt beim Glühen, giebt mit Wasser ein pomeranzengelbes Hydrat, welches an der Luft sich bald in Oxyd verwandelt; durch verdünnte Säuren wird das trockne leicht in metallisches Kupfer und in Oxyd zersetzt, das Hydrat leicht zu Oxydulsalz gelöst.

Die Oxydulsalze sind wenig untersucht; sie sind farblos oder roth, absorbiren schnell Sauerstoff und verwandeln sich in Oxydsalze.

Kupferoxyd, CuO, findet sich als Anflug auf Kupfererzen unter dem Namen *Kupferschwärze*, krystallisirt in Kratern von Vulcanen als Tenorit im hexaëdrischen Systeme, bildet mit Kupferoxydul gemengt den Kupferhammerschlag, wird am besten durch Glühen des salpetersauren Salzes erhalten, in Krystallen durch Glühen mit kohlensäurefreiem Kalihydrat und langsames Erkaltenlassen; metallglänzende, tetraëdrische Krystalle oder sammtschwarzes Pulver, schmilzt erst bei den höchsten Hitzegraden, feuerbeständig, wird durch Wasserstoff schon weit unter der Glühhitze reducirt; frisch gefällt bildet es ein blaugrünes Hydrat, CuO . HO, welches schon beim Kochen das Wasser verliert und schwarz wird.

Seine Salze sind wasserfrei weiss, wasserhaltig blau oder grün; die neutralen, in Wasser löslichen Salze schmecken widrig, herb metallisch, röthen Lakmus, und werden durch Glühen meist zersetzt.

Schwefelwasserstoff fällt die Kupferoxydsalze schwarz, Kaliumeisencyanür rothbraun; die fixen Alkalien bewirken blassbläuliche, permanente Niederschläge, die flüchtigen grünliche, die sich schon bei geringem Ueberschuss des Fällungsmittels mit lasurblauer Farbe wieder auflösen; ein Zinkstäbchen bedeckt sich in ihren Lösungen mit einem schwarzen, ein blankes Eisen mit einem rothen Ueberzuge. Vor dem Löthrohre mit Soda auf Kohle erhitzt, werden sie zu rothen Metallkügelchen reducirt, mit Borax und Phosphorsalz erzeugen sie in der innern Flamme braune, in der äussern grüne Gläser.

Kupferhyperoxyd, CuO_2, aus Kupferoxydhydrat und Wasserstoffhyperoxyd darzustellen; dunkelbraunes, leicht zersetzbares Pulver.

Kupfersäure, CuO_3, ist im isolirten Zustande unbekannt; sie entsteht, in Verbindung mit Kalk, wenn man in mit Wasser angerührten Chlorkalk salpetersaures Kupferoxyd einträgt, in Verbindung mit Alkalien, wenn man in mit Alkalilösung angerührtes Kupferoxydhydrat Chlor leitet; die Salze sind schön roth, zersetzen sich an der Luft sehr bald.

Verbindungen mit andern Elementen.

Stickstoffkupfer, Cu_6N, leitet man über Kupferoxyd bei + 265° trocknes Ammoniakgas, so bildet sich Kupferoxydul mit Stickstoffkupfer (ausser dem entweichenden Wasser und Stickstoff); aus diesen wird das Kupferoxydul durch ein Gemenge von ätzendem und kohlensaurem Ammoniak ausgezogen; dunkelolivengrünes Pulver, wird unter dem Polirstahl messinggelb metallglänzend, explodirt nicht so heftig wie andre Stickstoffmetalle.

Kupferchlorid, CuCl, bildet sich durch unmittelbare Vereinigung beider Elemente; durch Auflösen von Kupferoxyd in Salzsäure und Abdampfen erhält man es in smaragdgrünen, vierseitigen Säulen mit 2 Atomen Wasser verbunden; aus schwefelsaurem Kupferoxyd und Kochsalz erhält man es sehr leicht nach Abscheidung des auskrystallisirten, schwefelsauren Natrons; ist sehr zerfliesslich; beim Erhitzen wird es gelbbraun, endlich giebt es Chlor ab und verwandelt sich in

Kupferchlorür, Cu_2Cl; dieses entsteht auch, wenn man in Kupferchloridlösung metallisches Kupfer oder Zinnchlorür einträgt; es bildet eine gelbbraune, krystallinische Masse oder weisse Tetraëder, löst sich in Salzsäure und wird daraus durch Wasser weiss niedergeschlagen, oxydirt sich schnell an der Luft. Das Kupferchlorür besitzt übrigens noch die bemerkenswerthe Eigenschaft, in seinen sauren wie ammoniakalischen Lösungen Kohlenoxydgas zu absorbiren.

Im festen Zustande hat die Verbindung von Kohlenoxyd mit Kupferchlorür oder Kupferoxydul (auch schwefligsaures Kupferoxydul absorbirt Kohlenoxyd) nicht dargestellt werden können; durch Weingeist wird die Verbindung nicht zerlegt, wohl aber durch Aether; das Kohlenoxyd scheint sich zu gleichen Aequivalenten mit dem Kupferoxydul zu verbinden.

Das Chlorid geht mit dem Oxyd eine sich sehr selten in der Natur vorfindende Verbindung ein: $CuCl + 3CuO + 3HO$ (*Atacamit*); das Chlorid geht auch eine Verbindung mit Ammoniak ein $= CuCl + 2H_3N + HO$.

Kupferiodid, CuI, besteht entweder gar nicht oder ist sehr leicht zersetzbar; denn setzt man zur Lösung eines Kupferoxydsalzes ein lösliches Iodmetall, so scheidet sich Kupferiodür und Iod aus. Das Iodür, Cu_2I, erhält man am besten durch Zusatz von Iodkalium zu der Lösung eines Gemenges von schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Eisenoxydul; es ist weiss, in Wasser unlöslich, wird beim Erhitzen gelb.

Schwefelkupfer, *Kupfersulphuret*, Cu_2S, findet sich in der Natur isolirt als *Kupferglanz*, ausserdem aber noch mit mehrern andern Schwefelmetallen verbunden; es entsteht durch unmittelbare Vereinigung seiner Elemente; das natürliche Sulphuret krystallisirt meist in Säulen und

Dodekaëdern; das künstliche ist schwarzgrau, metallglänzend, leichter schmelzbar als Kupfer, zuweilen in Oktaëdern angeschossen. Verbindungen des Sulphurets mit andern Schwefelmetallen kommen häufig in der Natur vor, z. B. im *Kupferkies* = $Cu_2S . Fe_2S_3$, im *Buntkupfererz* = $(Cu_2S)_3 . Fe_2S_3$, im *Kupferwismutherz* = $(Cu_2S)_3 . BiS_3$, im *Tennantit* = $(Cu_2S . FeS)_4 . AsS_3$).

Kupfersulphid, CuS, findet sich sehr selten natürlich im *Kupferindig* als schwarzblaue, zerreibliche Masse; künstlich aus einem Kupferoxydsalze mittelst Schwefelwasserstoff dargestellt ist es bräunlich schwarz, wird durch Trocknen grünlich und erlangt dann die Eigenschaft Lakmus zu röthen, schmeckt aber nicht sauer, verliert beim Erhitzen ein halbes Atom Schwefel, verwandelt sich in feuchter Luft allmählich in schwefelsaures Kupferoxyd. Mit Kupferoxyd verbindet es sich in mehrern Verhältnissen, nämlich 2 CuO + CuS, CuO + CuS, CuO + 2 CuS, CuO + 5 CuS.

Selenkupfer findet sich natürlich im *Kupferseleniuret*; das Kupferselenid in verschiedenen Verhältnissen mit Selenblei verbunden = PbSe + CuSe, 2 PbSe + CuSe und 4 PbSe + CuSe.

Phosphorkupfer. Schon wenig Phosphor macht das Kupfer äusserst spröde. Mit Phosphor lässt sich das Kupfer in mehrern Proportionen vereinigen. Cu_3P bildet, je nach der Darstellung, zwei isomerische Modificationen; ist es durch Hinüberleiten von Phosphorwasserstoff über erhitztes Kupferoxyd oder Chlorid erhalten worden, so ist es schwarz, wird vor dem Löthrohre grau und giebt eine durch Phosphor gefärbte Flamme; durch Leiten von Phosphorwasserstoffgas in die Lösung eines Kupferoxydsalzes erhalten, ist es ein schwarzes Pulver, das durch Erhitzen kupferroth wird, verändert sich vor dem Löthrohre nicht, färbt auch die Flamme nicht. Kupferoxydul in einem Strome von Phosphorwasserstoff erhitzt bildet = Cu_6P; phosphorsaures Kupferoxyd durch Wasserstoff reducirt bildet = Cu_2P.

Arsenkupfer. Beide Elemente vereinigen sich leicht durch Schmelzen und bilden eine weissgraue, metallglänzende, spröde Masse, die leichter schmelzbar ist als Kupfer, an der Luft leicht anläuft und durch Glühen das meiste Arsen wieder verliert. Im Grossen erhält man diese Verbindung (*Weisskupfer*, *Argent haché*) durch Zusammenschmelzen von Kupfergranalien, arseniger Säure und schwarzem Fluss unter einer Glasdecke.

Mit Nickel vereinigt sich das Kupfer zu einer geschmeidigen weissen Legirung.

Zink und Kupfer verdichten sich bei ihrer Vereinigung; werden sie unmittelbar zusammengeschmolzen, so entsteht oft Explosion; in verschiedenen Verhältnissen zusammengemischt geben diese Metalle verschiedene Legirungen, die im gewöhnlichen Leben verwendet werden. Das *Messing*

wird jetzt gewöhnlich aus 2 bis 3 Theilen Kupfer und 1 Theil Zink erhalten; es ist von schön gelber Farbe, bei gewöhnlicher Temperatur hämmerbar und sehr geschmeidig, wird in der Hitze spröde, spec. Gewicht 7,8 bis 8,4; leichter schmelzbar als Kupfer, oxydirt sich an feuchter Luft. Zum Löthen des Messings schmelzt man 2 Theile Messing mit 1 Theil Zink zusammen. Setzt man dem Kupfer weniger Zink zu, so erhält man *Tomback*, *Pinschbeck*, *rothes Messing*. Ein *schmiedbares* Messing entsteht durch Zusammenschmelzen von 42 Theilen eisenfreiem Zink und 58 Theilen bleifreiem Kupfer; kalt ist es gut streckbar, in der Rothglühhitze schmiedbar, in der Weissglühhitze spritzt es unter dem Hammer ab.

Eine Legirung von Kupfer, Zink und Nickel ist das *Argentan* oder *Packfong*, *Neusilber;* meistens besteht es aus 8 Theilen Kupfer, 1¾ Theilen Zink und 2 Theilen Nickel; es ist silberweiss, gut polirbar, wohlklingend, härter als Silber, sehr zähe und dehnbar; spec. Gewicht ungefähr 8,5.

Salze.

Kohlensaures Kupferoxyd, neutrales, $CuO . CO_2$, kann nicht künstlich dargestellt werden, findet sich aber mit Kupferoxydhydrat im *Lasurerz*, $2\ CuO . CO_2 + CuO . HO$, im *Caledonit* mit kohlensaurem und schwefelsaurem Bleioxyd $= 3\ PbO . SO_3 + 2\ PbO . CO_2 + CuO . CO_2$, und im *Aurichalcit* mit Zink $= 2\ CuO . CO_2 + 3\ ZnO . HO$, und kann mit kohlensauren Alkalien krystallisirbare Doppelsalze bilden.

Basisch kohlensaures Kupferoxyd, $(CuO)_2 . CO_2$, findet sich natürlich mit 1 Atom Wasser verbunden im *Malachit*, wasserfrei im *Mysorin*, wird künstlich durch Fällen von Kupferoxydsalzen mit kohlensauren Alkalien dargestellt; es ist schön hellgrün, wird beim Erwärmen und durch längeres Kochen schwarz, kommt im Handel unter dem Namen *Mineralgrün*, *Bremer* oder *Braunschweiger Grün* vor.

Salpetersaures Kupferoxyd, $CuO . NO_5$, bildet saphirblaue, vierseitige Säulen, die sehr zerfliesslich sind und 6 Atome Wasser enthalten; es entsteht durch Krystallisation in der Kälte, lässt man es jedoch aus einer heissgesättigten Lösung anschiessen, so ist es grün und enthält nur 3 Atome Wasser. Es verbindet sich mit mehrern Atomen Basis zu basischen Salzen, z. B. $(CuO)_3 . NO_5 + HO$, oder $(CuO)_4 . NO_5 + 3\ HO$, ein grünlichblaues oder blaues Pulver.

Schwefelsaures Kupferoxyd, *blauer Vitriol*, $CuO . SO_3$, wittert zuweilen aus Kupferkies aus, wird im Grossen durch Rösten von schwefelkupferhaltigen Erzen und Auslaugen dargestellt; reiner erhält man es dadurch, dass alte Kupferbleche erhitzt, mit Schwefel bestreut, von neuem an der Luft erhitzt und nachher ausgelaugt werden; am besten aber durch Auflösen von russischem (bleifreiem) Kupfer in mit etwas Wasser verdünnter Schwefelsäure. Es krystallisirt mit 5 Atomen Wasser in lasurblauen, schiefen rhombischen oder ungleich sechsseitigen Säulen, verwittert in warmer Luft, verliert bei + 40° 4 Atome Wasser und wird weiss, erst über 200° geht das 5. Atom Wasser fort; 100 Theile Wasser lösen bei 0° 18,20 Theile wasserfreies, schwefelsaures Kupferoxyd, bei + 100° aber 75,35 Theile auf; dieses Salz bildet mit schwefelsauren Alkalien und 6 Atomen Wasser leicht krystallisirbare Doppelsalze, mit mehr Kupferoxyd auch basische Salze, von denen sich der *Brochantit* $= CuO . SO_3 + 3 CuO . HO$ und ein diesem ähnliches Salz, der *Königit*, in der Natur vorfindet.

Bemerkenswerth ist, dass der Kupfervitriol, mit gewissen Quantitäten von Eisenvitriol gemengt, in der Form des letztern mit 7 At. Wasser krystallisirt, der letztere aber mit 5 At. Wasser, sobald die Menge des Kupfervitriols überwiegend ist.

Basisch schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak (*Cuprum ammoniatum*), $H_3N . CuO + H_4NO . SO_3$; löst man reinen Kupfervitriol in Aetzammoniak auf und fügt Weingeist hinzu, so scheidet sich diese Verbindung allmählich in lasurblauen Nadeln oder geschobenen vierseitigen Säulen mit zweiflächiger Zuspitzung aus; es reagirt alkalisch, verliert an der Luft Ammoniak und zerfällt zu grünem Pulver.

Mehrere Verbindungen von Phosphorsäure, Arsensäure und Kieselsäure mit Kupferoxyd finden sich in der Natur vor; sie sind meist von grüner Farbe, wasserhaltig, können grösstentheils nicht künstlich dargestellt werden.

Natürlich kommt phosphorsaures Kupferoxyd vor im *Ehlit*, *Libethenit* und mehrern andern Fossilien.

Arsenigsaures Kupferoxyd ist, durch Fällung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit arsenigsaurem Kali bereitet, ein grünes Pulver, welches sich in Ammoniak zu einer farblosen Flüssigkeit auflöst (*Scheele'sches Grün*).

Natürlich vorkommende arsensaure Salze sind: *Euchroit* $= (CuO)_3 . AsO_5 + 6 HO + CuO . HO$; *Olivenit*, *Erinit*, *Kupferschaum*, *Linsenerz*; wesentlich Arsenkupfer ist der *Condurrit*.

Natürlich vorkommende kieselsaure Salze sind: *Dioptas* $= (CuO)_3 . (SiO_3)_2 + 3\ HO$, *Kieselmalachit* u. a. m.

Quecksilber. *Hg.*

Man findet dieses Metall oft gediegen, häufiger noch mit Schwefel verbunden, nie im oxydirten Zustande. Das gediegene Quecksilber wird durch Schlemmen von der Gangart und durch Destillation von den es begleitenden Metallen getrennt; aus dem Schwefelquecksilber (*natürlichem Zinnober*) wird es durch Mengen mit Kalk oder metallischem Eisen und Destilliren gewonnen; in Spanien wird der Zinnober zur Ausscheidung des Quecksilbers geröstet. Man reinigt das käufliche Quecksilber durch wiederholte Destillation oder durch längeres Stehenlassen unter concentrirter Schwefelsäure oder Quecksilberchloridlösung.

Das Quecksilber ist tropfbarflüssig, zinnweis, stark glänzend, erstarrt bei — 40°, krystallisirt dann in Oktaëdern, ist dehnbar und weich, verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur, kommt aber erst bei 360° in's Kochen, spec. Gewicht 13,596, spec. Wärme = 0,0333; oxydirt sich an der Luft nicht, durch feine Zertheilung verliert es seinen Metallglanz und wird schwarzgrau, wird von Wasser und Salzsäure nicht angegriffen; wird es längere Zeit bei einer Temperatur von 300° erhalten, so geht es allmählich in Oxyd über.

OXYDE.

Quecksilberoxydul, Hg_2O, bildet sich, wenn Salpetersäure in Berührung mit überschüssigem Quecksilber kommt, schon bei gewöhnlicher Temperatur; wird aus dem so erhaltenen salpetersaurem Oxydul durch Fällen mit einer alkoholischen Lösung von Aetzkali oder Aetzammoniak, oder aus dem Chlorür durch Digestion mit Aetzkali erhalten; es ist grauschwarz, zersetzt sich am Tageslichte sowohl, als bei einer Temperatur von 100° in Oxyd und metallisches Quecksilber.

Die Oxydulsalze sind meist farblos oder weiss, und werden durch Erhitzen sämmtlich zersetzt; durch Behandlung mit Wasser zerfallen sie besonders beim Kochen in Metall und basische Oxydsalze; ihre Lösungen röthen Lakmus.

Schwefelwasserstoff fällt sie schwarz und Kaliumeisencyanür weiss; ätzende Alkalien geben grauschwarze, kohlensaure weisse, permanente Niederschläge; Salzsäure und lösliche Clormetalle bewirken weisse Fällungen; durch alle unedlen Metalle, sowie durch Zinnchlorür wird das Quecksilber regulinisch als schwarzes Pulver gefällt; ein blankes Kupferstäbchen überzieht sich in einer Quecksilberlösung mit einem grauen Häutchen, welches durch Reiben silberglänzend wird, durch Erhitzen aber verschwindet.

Quecksilberoxyd, HgO, wird am besten durch Erhitzen eines Gemenges von salpetersaurem Bleioxyd mit metallischem Quecksilber erhalten, oder auf nassem Wege durch Fällen von Quecksilberchlorid mit Aetzkali; im erstern Falle ist es ein scharlachrothes, krystallglänzendes, körniges Pulver, wird beim Erhitzen schwarz, beim Erkalten wieder roth; im letztern Falle ist es gelb; bei sehr starker Hitze wird es reducirt; mit Schwefel oder Phosphor erhitzt verpufft es; löst sich in sehr geringer Menge in Wasser, färbt Veilchensaft grün. Mit kohlensäurefreiem Aetzammoniak digerirt giebt es einen dunkelgelben Körper, Quecksilberoxydamid, $H_2N\,Hg + 3\,HgO + 3\,HO$; im Vacuo verliert dieses 2 Atome Wasser und bei 120° das dritte; bei schnellem Erhitzen explodirt es. Das rothe Oxyd wird durch Oxalsäure selbst im Kochen nicht angegriffen, das gelbe sogleich in ein basisches, farbloses Salz verwandelt.

Mit Quecksilberchlorid giebt das gelbe Oxyd alsbald ein schwarzes, basisches Salz, das rothe dagegen erst nach langem Kochen.

Die neutralen Quecksilberoxydsalze sind meist farblos, in Wasser schwer löslich, und röthen Lakmus; durch Wasser werden sie in saure und basische Salze zerlegt; die basischen sind unlöslich, oft schön gelb gefärbt.

Setzt man zur Lösung eines Oxydsalzes eine geringe Menge Schwefelwasserstoff, so entsteht ein weisser Niederschlag, der erst auf Zusatz von mehr Schwefelwasserstoff schwarz wird; Kaliumeisencyanür bewirkt einen weissen, nach längerm Stehen blau werdenden Niederschlag; durch die flüchtigen Alkalien werden permanente Niederschläge hervorgebracht, durch sämmtliche Alkalien weisse, durch ätzende fixe gelbe, und durch die kohlensauren fixen ziegelrothe. Von Salzsäure werden die Lösungen der Oxydsalze nicht verändert; gegen die unedlen Metalle und Zinnchlorür verhalten sie sich wie die Oxydulsalze.

Verbindungen mit andern Elementen.

Stickstoffquecksilber, Hg_3N; über praecipitirtes Quecksilberoxyd wird 12 Stunden lang trocknes Ammoniak geleitet, und erst nachher die Masse bis + 120° erhitzt, während jedoch das Ammoniak noch immer darüber geleitet wird; schwarzbraunes Pulver, ohne metallisches Ansehen, hart, wird unter dem Polirstahl nicht metallglänzend, aber licht leberbraun; über 200° detonirt es heftig mit rothblauem Feuer; mit den meisten Säuren digerirt giebt es Ammoniak und Quecksilberoxydsalze.

Quecksilberchlorür, *Calomel*, *Mercurius dulcis*, *Hydrargyrum muriaticum mite*, Hg_2Cl, wird auf nassem Wege bereitet, wenn man zu einer Lösung von saurem salpetersaurem Quecksilberoxydul eine verdünnte Kochsalzlösung setzt; auf trocknem Wege durch Sublimation eines Gemenges von 3 Theilen Quecksilber mit 4 Theilen Quecksilberchlorid. In der Natur findet es sich als *Quecksilberhornerz* in kleinen, quadratischen Oktaëdern; das sublimirte ist strahlig krystallinisch, durchscheinend, diamantglänzend, das praecipitirte ein weisses Pulver, welches am Sonnenlichte geschwärzt wird; das sublimirte phosphorescirt beim Stossen im Dunkeln, giebt einen schwefelgelben Strich auf harten Körpern. Bemerkenswerth ist noch, dass dieses Chlorür sich in Berührung mit den Chloriden der Alkalimetalle in regulinisches Quecksilber und in Verbindungen von Quecksilberchlorid mit Alkalichlorid zerlegt ($Hg_2Cl + KCl = HgCl . KCl + Hg$).

Quecksilberchlorid, *Mercurius sublimatus corrosivus*, *Hydrargyrum muriaticum corrosivum*, *ätzender Sublimat*, HgCl; gleiche Theile trocknes schwefelsaures Quecksilberoxyd und verknistertes Kochsalz werden mit 1/5 Braunstein sublimirt; die Krystallform des sublimirten Chlorids ist ein rechtwinkliges Oktaëder, die des aus der Auflösung ausgeschiedenen eine vierseitige Säule mit zweiflächiger Zuspitzung; es ist weiss, durchscheinend, zerreiblich, giebt keinen gelben Strich, schmilzt beim Erhitzen; 100 Theile Wasser lösen bei 0° 5,73 Theile trocknes Quecksilberchlorid, bei + 100° aber 53,96 Theile auf; leichter löst es sich in Alkohol, am besten in Aether; die wässrige Lösung röthet Lakmus, lässt im Sonnenlichte Chlorür fallen; dasselbe geschieht in Berührung mit organischen Substanzen. Es verbindet sich mit 2, 3 und 4 Atomen Oxyd zu Oxychloriden. Auch mit den Alkalichloriden verbindet es sich, z. B. mit Salmiak zu *Alembrothsalz*, $H_4NCl + HgCl$, welches mit 1 Atom Wasser in platten, rhombischen, an der Luft verwitternden Säulen krystallisirt, sich leichter als reines Chlorid in Wasser löst. Setzt man zur Lösung dieses Salzes kohlensaures Kali, so erhält man den sogenannten *weissen Praecipitat*, *Mercurius praecipitatus albus* $(HgCl + H_4NCl) + (HgCl + HgO)$; derselbe ist ein weisses, unlösliches Pulver von widerlich metallischem Geschmacke.

Den weissen Niederschlag, der aus Quecksilberchloridlösung durch Aetzammoniak entsteht, hat man lange für identisch mit dem weissen Praecipitat gehalten; allein dieser Niederschlag besteht aus Quecksilberchlorid und Quecksilberamid $= HgCl + HgH_2N$.

Quecksilberbromür, Hg_2Br, wird durch Sublimation von 9 Theilen Brom mit 5 Theilen Quecksilber, oder durch Fällen von saurem salpetersaurem Quecksilberoxydul mit einer verdünnten Lösung von Bromkalium gewonnen; bildet entweder weisse, faserige Krystalle oder ein zartes, weisses Pulver; geschmacklos, unlöslich.

Quecksilberbromid, $HgBr$; beide Elemente verbinden sich unter Feuererscheinung; schüttelt und kocht man Quecksilber so lange mit Brom und Wasser, bis sich Alles gelöst hat, und filtrirt, so scheiden sich aus der erkalteten Flüssigkeit Krystalle dieses Bromids aus; man erhält es auch durch Sublimiren von schwefelsaurem Quecksilberoxyd mit Bromkalium; silberweiss glänzende Blättchen oder platte, vierseitige Säulen, schmelzbar und sublimirbar, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, röthet Lakmus, geht mit Alkalibromiden Verbindungen ein.

Quecksilberiodür, Hg_2I, wird rein nur auf trocknem Wege durch anhaltendes Zusammenreiben von 5 Theilen Iod mit 8 Theilen Metall bereitet, ist ein grünlichgelbes Pulver, welches beim Erwärmen roth wird; bei schnellem Erhitzen schmilzt es und sublimirt sich unverändert; bei langsamem Erhitzen zersetzt es sich in Iodid und Metall; unlöslich.

Quecksilberiodid, HgI, kommt natürlich vor, wird durch Fällen von 8 Theilen Chlorid mit 10 Theilen Iodkalium erhalten, bildet ein scharlachrothes Pulver, schmelzbar und flüchtig; sublimirt ist es von gelber Farbe, die aber durch Reiben wieder in die rothe übergeht, löslich in Alkohol, in Lösungen von Iodkalium und Quecksilbersalzen; aus der Iodkaliumlösung krystallisirt es in quadratischen Oktaëdern; die Grundform des gelben, sublimirten Iodides ist ein gerades rhombisches Prisma.

Quecksilbersulphür, Hg_2S, durch Praecipitation eines Oxydulsalzes mittelst Schwefelwasserstoff darstellbar, zersetzt sich in der Hitze in Quecksilber und das Sulphid, HgS; dieses findet sich in der Natur als *Zinnober* theils in rhomboëdrischen Krystallen, theils erdig vor; vom künstlichem Sulphid hat man eine *schwarze* und eine *rothe* Modification; die erstere, durch Fällen eines Oxydsalzes mit Schwefelwasserstoff bereitet, ist ein lockres, sammtschwarzes Pulver, wird von Säuren und Alkalien nicht angegriffen; das rothe Schwefelquecksilber lässt sich auf verschiedene Weise darstellen; gewöhnlich trägt man in 1 Theil schmelzenden Schwefel allmählich 6 Theile Quecksilber, verjagt unter Umrühren den überschüssigen Schwefel und sublimirt den Rückstand; auf nassem Wege wandelt man das schwarze Sulphid durch Behandeln mit Alkalien, Schütteln und

Erwärmen in das rothe um; in kürzester Zeit erhält man Zinnober durch Digestion von weissem Praecipitat mit durch Schwefel gesättigtem Schwefelammonium; die rothe Farbe des Praeparats ist je nach der Darstellungsweise verschieden, wird beim Erhitzen dunkler; wird nur von Königswasser angegriffen, zersetzt sich mit Chlor unter Feuererscheinung. Mit ammoniakalischer Silberoxydlösung übergossen färbt sich der Zinnober unter Bildung von Schwefelsilber schwarz. Eine Verbindung von Sulphid mit dem Oxyd des Quecksilbers ist der aus Oxydlösungen durch Schwefelwasserstoff anfangs sich bildende weisse Niederschlag, $HgO + 2\,HgS$; eine ähnliche Verbindung des Chlorids mit dem Sulphid entsteht auf gleiche Weise aus der Lösung des Chlorids, $HgCl + 2\,HgS$.

Der *Aethiops mineralis* wird durch Zusammenreiben gleicher Theile Schwefel und Quecksilber erhalten; er besteht aus Quecksilbersulphid und überschüssigem Schwefel; würde etwas Quecksilber von Salpetersäure aufgelöst werden, so zeigte dies an, dass die Verbindung durch Reiben nicht vollständig geschehen wäre.

Selenquecksilber kommt mit Schwefelquecksilber, mit Selenblei und Selenzink in der Natur vor.

Quecksilber hat man nicht verbinden können mit Mangan und Uran; mit Eisen, Nickel und Kobalt nur aus Zink- oder Kaliumamalgam und der Chlorverbindung des zu amalgamirenden Metalls; mit Kupfer lässt es sich nur schwierig verbinden. Sehr leicht und zwar meist krystallisirbare Verbindungen geht das Quecksilber ein mit Zink, Kadmium, Blei, Wismuth und Zinn.

Salze.

Salpetersaures Quecksilberoxydul, neutrales, $Hg_2O\,.\,NO_5$; digerirt man metallisches Quecksilber mit überschüssiger verdünnter Salpetersäure, so erhält man farblose, 2 Atome Wasser enthaltende Krystalle, welche in Wasser löslich sind, durch viel Wasser aber ein basisches Salz ausscheiden. Dieses Salz röthet Lakmus und verwittert leicht an der Luft.

Ein basisches Salz, $(Hg_2O)_3\,.\,(NO_5)_2$, erhält man, wenn man überschüssiges Quecksilber mit verdunnter Salpetersäure erwärmt; es krystallisirt mit 3 Atomen Wasser in grossen, durchsichtigen Prismen oder weissen Oktaëdern, färbt die Haut schwarzbraun, wird durch viel Wasser in ein unlösliches basisches Salz verwandelt. Fügt man zu einer verdünnten Lösung des neutralen salpetersauren Salzes allmählich unter Umrühren eine ver-

dünnte Ammoniakflüssigkeit, so erhält man einen sammtschwarzen Niederschlag, den *Mercurius solubilis Hahnemanni*, $H_3N \cdot NO_5 + 3\,Hg_2O$.

Ausser dem beschriebenen basischen Salze kennt man noch $(Hg_2O)_2 \cdot NO_5 + HO$, $(Hg_2O)_4 \cdot (NO_5)_3 + HO$ und $(Hg_2O)_5 \cdot (NO_5)_3 + 2\,HO$.

Salpetersaures Quecksilberoxyd, neutrales, $HgO \cdot NO_5 + 2\,HO$, durch Verdunsten einer Lösung von Quecksilber in heisser Salpetersäure erhalten; nur im Exsiccator krystallisirbar; das lösliche basische Salz, $(HgO)_2 \cdot NO_5$, erhält man durch Auflösen des Metalls in Salpetersäure und Kochen; es krystallisirt mit 2 Atomen Wasser in durchsichtigen, vierseitigen Säulen und Nadeln, wird von wenig Wasser gelöst, von viel Wasser in ein saures, lösliches und ein unlösliches, basisches Salz von schön gelber Farbe, *Turpethum nitricum*, $(HgO)_3 \cdot NO_5 + HO$, verwandelt, das bei längerm Kochen mit Wasser endlich ein braunes, stark basisches Salz $= (HgO)_6 \cdot NO_5$ hinterlässt; bei 250° fängt das basische Salz an, salpetrige Säure zu entwickeln.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd, $HgO \cdot SO_3$; kocht man 2 Theile Quecksilber mit 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure, so scheidet sich ein neutrales, krystallinisches Salz aus, welches beim Erhitzen gelb, beim Erkalten wieder weiss wird, und nicht in aufgelöster Form existiren kann; durch Wasser wird es sogleich in ein saures, lösliches und ein gelbes, unlösliches, basisches Salz verwandelt, *Turpethum minerale* $= (HgO)_3 \cdot SO_3$.

Silber. *Ag*.

Gediegen kommt dieses Metall nur in geringen Quantitäten vor, meist findet sich Schwefelsilber andern Metallen beigemischt, besonders dem Schwefelblei und Schwefelkupfer. Von dem Blei, welches auf eine von den beim Blei angeführten Methoden aus dem Bleiglanz dargestellt worden ist, trennt man das Silber durch **Abtreiben**; man setzt nämlich das silberhaltige Blei auf einem aus gelöschtem Kalk oder Thon und ausgelaugter Holzasche construirten Heerde der Flamme eines angebauten Windofens aus; hierdurch wird das Blei allmählich oxydirt und fliesst als Bleioxyd, *Bleiglätte*, grösstentheils durch eine besondere Rinne (*Glättgasse*) ab; gegen Ende des Processes, wo sich das sich nicht oxydirende Silber in einer

kesselförmigen Vertiefung des Heerdes (der *Spur*) ansammelt, wird das Feuer verstärkt, bis die vorher bewegte Metallfläche ruhig wird und in Regenbogenfarben spielt (*Silberblick*). Das so erhaltene Silber (*Blicksilber*) muss noch auf dem sogenannten *Testheerde* feingebrannt werden, d. h. auf einem kleinen, aus Knochenerde und ausgelaugter Holzasche bestehenden Heerde von neuem mit Blei versetzt und einem Oxydationsfeuer ausgesetzt werden, damit das Kupfer sich zugleich mit dem Blei oxydire und in die Masse des Heerdes eindringe; hier tritt der Silberblick noch deutlicher hervor (*Brandsilber*).

Sollen Kupfererze auf Silber verhüttet werden, so wird dem auf gewöhnliche Weise bereiteten Kupfer die vierfache Menge Blei zugeschmolzen, und die Legirung dann in einzelne Platten abgestochen; diese werden auf einem Heerde, in dessen Boden sich eine Spalte befindet, stark erhitzt; das Blei schmilzt mit dem Silber verbunden und läuft durch die Spalte (*Saigergasse*), während das Kupfer als poröse Masse mit noch etwas Blei verbunden (*Kiehnstock*) zurückbleibt. Das so ausgesaigerte silberhaltige Blei wird zur Ausscheidung des Silbers, wie oben, abgetrieben.

Bei sehr silberarmen Erzen muss man zur Ausscheidung des Silbers das sogenannte **Amalgamationsverfahren** einschlagen. Zu dem Behufe müssen die zu behandelnden Erze so gemischt werden, dass sie auf den Centner Erz $7\frac{1}{2}$ bis $7\frac{3}{4}$ Loth Silber, höchstens 7 Pfund Blei und 1 Pfund Kupfer enthalten; diese werden nun mit 10% Kochsalz gemengt und unter fleissigem Umrühren geröstet.

Hierbei entweicht Wasser, Arsen, Salzsäure und schweflige Säure, es bildet sich schwefelsaures Natron, und das frei gewordene Chlor verbindet sich mit Silber und andern beigemengten Metallen.

Das vollkommen durchgeröstete, gepochte und ganz fein gemahlene Erz wird nun mit Wasser, Eisen und Quecksilber gemengt in eignen Fässern 14 bis 16 Stunden lang in steter Bewegung erhalten.

Hierbei verbindet sich das Chlor des Kupfers, Bleis und Silbers mit dem Eisen, diese Metalle selbst aber mit Quecksilber.

Das darauf gesammelte Amalgam wird in einem zwillichnen Sacke vom überschüssigen Quecksilber abgepresst, und dann in eigne Oefen auf Teller, die einer eisernen Stange aufsitzen und mit einem eisernen Mantel umgeben sind, gebracht und abgekühlt; die Quecksilberdämpfe condensiren sich in dem unterhalb befindlichen Wasser; das Silber bleibt mit den andern Metallen verunreinigt als poröse, moosartige Masse auf den Tellern zurück

(*Tellersilber*); dieses wird nun noch in Graphittiegeln umgeschmolzen, durch Aufstreuen von Kohle und Abziehen der Schlacke gereinigt (*Raffinatschmelzen*).

Chemisch reines Silber wird aus Chlorsilber dargestellt, indem man dasselbe entweder auf galvanischem Wege durch Zink, welches innerhalb verdünnter Schwefelsäure durch Silber oder Platindraht mit dem im daraufgestellten Porzellanschälchen befindlichen Chlorsilber verbunden wird, oder durch Kochen mit Aetzkalilösung, der etwas Zucker zugesetzt worden ist, oder durch Eintragen in schmelzendes kohlensaures Alkali, oder durch Glühen mit Colophonium reducirt und mit Borax umschmilzt.

Reines Silber ist weiss, sehr glänzend, härter als Gold, weicher als Kupfer, äusserst dehnbar, elastisch, klingend, seine Krystallformen gehören den regulären Oktaëdern an, spec. Gewicht des geschmolzenen 10,505, des pulverförmig praecipitirten = 10,6139, spec. Wärme = 0,057, schmilzt in der Gelbrothglühhitze, kann nur im Focus eines Hohlspiegels verflüchtigt werden; beim Erwärmen an der Luft bleibt es unveränderlich, nimmt aber bei der Hitze, wo es völlig geschmolzen ist, Sauerstoff auf, giebt ihn beim Erstarren wieder ab (*Spratzen*) oder schneller noch im geschmolzenen Zustand auf Zusatz von Gold; kann auf glühender Kohle im Sauerstoff- oder Knallgasgebläse oder durch den Deflagrator entzündet werden, und verbrennt mit smaragdgrünem Lichte. Von Salzsäure wird das Silber nicht angegriffen.

OXYDE.

Silberoxydul, Ag_2O, bildet sich, wenn über bis 100° erwärmtes citronensaures Silberoxyd Wasserstoff geleitet wird; aus der Lösung des citronensauren Salzes wird das Oxydul durch Kali gefällt; schwarzes Pulver, wird durch Säuren und Ammoniak in Oxyd und metallisches Silber zerlegt; giebt mit Salzsäure eine braune, schmelzbare Substanz, die durch Ammoniak in Chlorid und Metall zersetzt wird.

Silberoxyd, AgO; durch Fällen von salpetersaurem Silberoxyd mit Aetzkali erhält man es als dunkelbraunes Pulver, welches an der Luft, etwas Sauerstoff verlierend, schwarz wird; bräunt feuchtes Curcumaepapier; giebt kein Hydrat; bildet mit Säuren weisse oder gelbe Salze von widrig metallischem Geschmack; diese werden sämmtlich durch Glühen zersetzt.

Die Lösungen der neutralen Salze röthen Lakmus nicht; von Schwefelwasserstoff werden sie schwarz, von Kaliumeisencyanür weiss gefällt; die ätzenden Alkalien bewirken hellbräunliche, die kohlensauren weisse, die fixen permanente, die flüchtigen im Ueberschuss lösliche Niederschläge. Salzsäure und lösliche Chlormetalle schlagen noch aus sehr verdünnten Lösungen Chlorsilber

in klumpigen, weissen Massen nieder, die sich schnell am Lichte schwärzen, in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniak leicht löslich sind; durch alle edeln Metalle, so wie durch Oxydulsalze wird das Silber aus seinen Lösungen regulinisch gefällt.

Silberhyperoxyd, AgO_2, setzt sich aus einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd am positiven Pole einer galvanischen Batterie in schwarzen, metallglänzenden Nadeln oder Oktaëdern ab, die bei + 110° Sauerstoff verlieren; es enthält immer noch salpetersaures oder schwefelsaures Silberoxyd, ja ist vielleicht eine chemische Verbindung $= 5\,AgO_2 + AgO\,.\,NO_5 + HO$. Auch durch ozonisirten Sauerstoff wird aus feinvertheiltem Silber ein Hyperoxyd erhalten.

Verbindungen mit andern Elementen.

Kohlenstoffsilber wird durch Glühen mancher pflanzensaurer Silberoxydsalze bei Ausschluss der Luft erhalten; durch Glühen von cuminsaurem Silberoxyd erhält man *einfach Kohlenstoffsilber*, AgC, als eine matte, gelbe, erdige Masse; durch Glühen von brenztraubensaurem oder maleïnsaurem *doppelt Kohlenstoffsilber*, AgC_2, dunkelgraues Pulver; beide werden beim Glühen an der Luft zersetzt.

Chlorsilber, $AgCl$, findet sich in der Natur als *Silberhornerz* in glänzenden, durchscheinenden Würfeln und Oktaëdern, oder in derben perlgrauen Massen; frisch gefällt bildet es weisse käsige Flocken, wird beim Schmelzen hornartig durchscheinend, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, löst sich in salpetersaurem Quecksilberoxyd und kochender concentrirter Salzsäure und schiesst daraus in Oktaëdern an, wird durch Ammoniak sehr leicht gelöst; in concentrirter siedender Kochsalzlösung ist es etwas auflöslich; beim Erkalten schiessen Würfel einer Verbindung beider Körper an $= NaCl + AgCl$.

Iodsilber, AgI, findet sich selten natürlich vor, ist dem Chlorsilber sehr ähnlich, unterscheidet sich von diesem nur durch seine Unlöslichkeit in Aetzammoniak und die langsamere Schwärzung am Lichte; mit Iodkalium vereinigt es sich zu löslichen Salzen.

Schwefelsilber, AgS, findet sich in der Natur als *Silberglanzerz* in schwärzlich bleigrauen Würfeln, die metallglänzend und geschmeidig sind, sehr häufig kommt es mit andern Schwefelmetallen verbunden vor; das künstlich bereitete ist schwarz, sehr weich, leichter schmelzbar als Silber. Mit andern Schwefelmetallen findet es sich häufig in der Natur vor, z. B. im *lichten Rothgültigerz* $= (AgS)_3\,.\,AsS_3$, im *Silberkupfererz* $= Cu_2S\,.\,AgS$, im *Sternbergit* $= AgS_2\,.\,Fe_2S_3$, in den *Fahlerzen*.

Selensilber findet sich natürlich vor, auch mit Selenkupfer verbunden im *Eukairit* $= Cu_2Se + AgSe$.

Mit Kupfer lässt sich das Silber in jedem Verhältnisse zusammen-

schmelzen; die Legirungen sind weniger weiss als Silber, doch sehr glänzend und dehnbar, dabei härter und klingender; das spec. Gewicht ist verhältnissmässig geringer als das der Bestandtheile (beide Metalle expandiren sich bei ihrer Verbindung).

Um den Silbergehalt einer solchen Legirung zu finden, bediente man sich bisher nur des Abtreibens auf der Kapelle (*Kupelliren*). Zu dem Behufe wird auf einer *Kapelle* (einem aus ausgelaugter Holzasche und etwas Knochenerde bereiteten flachen Schälchen) die Legirung je nach ihrem Kupfergehalte mit einer grössern oder geringern Menge Blei geschmolzen und in einer Muffel so lange erhitzt, bis das Metall in glänzenden Regenbogenfarben spielt; es hat sich dann das Kupfer mit dem Blei oxydirt und ist von der Substanz der Kapelle aufgesogen worden; kupferfreies Silber bleibt zurück. Allein da man nach diesem Verfahren den Silbergehalt einer Legirung stets etwas geringer findet, als er in Wirklichkeit ist, so hat Gay-Lussac vorgeschlagen, die Legirung in Salpetersäure aufzulösen, und das Silber mit einer Kochsalzlösung, in welcher man das Verhältniss zwischen dem Volumen der Flüssigkeit und ihrem Kochsalzgehalte genau kennt, niederzuschlagen; aus dem zur Ausfällung des Silbers nothwendigen Volumen der Kochsalzlösung lässt sich die Quantität des Chlorsilbers leicht finden und der Silbergehalt der Legirung berechnen.

Fossil kommen 2 Verbindungen von Silber mit Quecksilber vor, das gewöhnliche Amalgam = $AgHg_2$, und der Arquerit = Ag_6Hg, theils in kleinen kugligen Massen, theils in Oktaëdern und Rhombendodekaëdern; es ist metallglänzend, zinnweiss; künstlich erhält man dieses Amalgam, wenn man 3 Theile einer gesättigten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit 3 Theilen einer gesättigten Lösung von Quecksilber in Salpetersäure mengt, und ein Amalgam von 2 Theilen Quecksilber und 1 Theil Blattsilber einlegt; die Verbindung scheidet sich meist in dendritisch gruppirten Blättchen (*Dianenbaum*) aus.

Salze.

Kohlensaures Silberoxyd, $AgO . CO_2$, ist künstlich dargestellt ein weisses unlösliches Pulver, kommt höchst selten in der Natur vor.

Salpetersaures Silberoxyd, $AgO . NO_5$; chemisch reines Silber wird in Salpetersäure gelöst und zur Krystallisation abgedampft; rhombische Tafeln, ohne Krystallwasser, luftbeständig, schmilzt beim Erhitzen (*Höllenstein*); färbt die Haut und andere organische Substanzen, besonders am Lichte schwarz; in Alkohol löslich.

Schwefelsaures Silberoxyd, $AgO . SO_3$, wird durch Behandlung von metallischem Silber mit Schwefelsäure oder durch Zersetzung von salpetersaurem Silberoxyd mit schwefelsaurem Natron erhalten; weisse, glänzende Nadeln oder krystallinisches Pulver, schwärzt sich am Lichte,

schmilzt beim Erhitzen, löst sich in 88 Theilen siedendem Wasser auf, und scheidet sich beim Erkalten wieder aus.

Silberoxyd-Ammoniak, *Knallsilber*, H_3N . AgO, wird durch Digestion von Silberoxyd und Ammoniak, oder durch Fällen einer ammoniakalischen Chlorsilberlösung mit Aetzkali bereitet; ein schwarzes Pulver, welches durch den geringsten Stoss, Druck, Erwärmen, elektrischen Funken ausserordentlich heftig explodirt.

Palladium. *Pd.*

Dieses Metall findet sich in den Platinerzen, in kleinen Körnern ziemlich rein, auch mit Gold und Silber legirt, höchst selten als Selenpalladium. Die Lösung des Platinerzes in Königswasser wird mit kohlensaurem Natron neutralisirt und durch Cyanquecksilber gefällt; das niedergefallene Cyanpalladium wird durch Glühen reducirt.

Das Palladium ist dem Silber rücksichtlich seiner Farbe und Geschmeidigkeit sehr ähnlich, spec. Gewicht geschmolzen 11,3, gewalzt 11,8; es ist wie Platin und Iridium dimorph, findet sich natürlich sowohl in Hexaëdern als in sechsseitigen Tafeln, schweissbar, äusserst strengflüssig; läuft beim Erhitzen blau an, wird aber in der Weissglühhitze wieder blank; spec. Wärme = 0,05927; von Salpetersäure wird es unter Entwicklung von salpetriger Säure (nicht Stickstoffoxyd) aufgelöst. Bringt man auf ein Palladiumplättchen einen Tropfen Iodtinctur, und erhitzt es, so bleibt auf der weissen Fläche ein schwarzer Fleck zurück; der Weingeistflamme ausgesetzt, berust es stark, Kohlenstoffpalladium bildend.

OXYDE.

Palladiumsuboxyd, Pd_2O, bildet ein russchwarzes Pulver, welches durch Säuren in Oxydul und Metall verwandelt wird; entsteht durch gelindes Glühen des kohlensauren Palladiumoxyduls.

Palladiumoxydul, PdO, entsteht durch schwaches Glühen von salpetersaurem Oxydul mit kohlensaurem Natron und Auswaschen mit Wasser; schwarzes, glänzendes Pulver, wird durch starkes Glühen reducirt, bildet mit Wasser ein dunkelbraunes Hydrat, mit Säuren gelbe und braunrothe Salze, die sich mit Alkalisalzen zu farblosen Doppelsalzen vereinigen;

sie sind übrigens isomorph den entsprechenden Verbindungen von Platin und Iridium.

Die Lösungen derselben werden durch Schwefelwasserstoff schwarz gefällt; Kaliumeisencyanür scheidet erst nach längerer Zeit eine steife Gallerte aus; Aetzkali und kohlensaures Natron fällen diese Salze bräunlich, durch Aetzammoniak und kohlensaures Ammoniak werden sie nicht praecipitirt; das Palladium wird aus solchen Lösungen durch alle unedeln Metalle regulinisch gefällt; Cyanquecksilber bewirkt einen gelblichweissen, gelatinösen, Iodkalium einen schwarzen Niederschlag; durch Glühen werden die meisten Palladiumsalze zersetzt.

Palladiumoxyd, PdO_2, ist, aus zweifach Chlorpalladiumkalium durch kohlensaures Kali in der Siedehitze gefällt, schwarz; aus der Lösung der Chlorverbindung in kaltem kohlensaurem Kali scheidet sich allmählich gelbbraunes Hydrat aus, welches beim Erhitzen unter Explosion Wasser und Sauerstoff, mit Salzsäure Chlor entwickelt; in Sauerstoffsäuren löst es sich langsam auf.

Palladiumchlorür, $PdCl$, bildet rosenrothe Nadeln oder eine compacte, granatrothe Masse, die sich in Wasser mit rothbrauner Farbe auflöst, verbindet sich mit andern Chlormetallen; hinterbleibt beim Verdampfen der salpetersalzsauren Palladiumlösung.

Das Chlorid, $PdCl_2$, ist in fester Form unbekannt; es wird durch Behandlung des Chlorürs mit concentrirtem Königswasser erhalten, die Lösung entwickelt beim Abdampfen Chlor; das Chlorid bildet mit den Alkalichloriden braune oder rothe, krystallisirbare Doppelsalze.

Platin. *Pt.*

Dieses Metall findet sich nur gediegen im Schuttlande einiger Länder in rundlichen und eckigen grauschwarzen Körnern, verbunden mit Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium, oft auch mit Gold und Eisen; aus dem platinhaltigen Sande gewinnt man jene Körnchen durch Schlämmen; dieselben enthalten 75 bis 87% reines Platin. Um Eisen und Gold aus jenen Körnern zu entfernern, digerirt man sie mit kaltem Königswasser; darauf werden sie wiederholt mit conc. Königswasser gekocht, so lange als sich noch etwas auflöst; die rothe Lösung wird alsdann mit Wasser verdünnt und mit Salmiak versetzt, wodurch Platinsalmiak gefällt wird; durch Ausglühen dieses Niederschlags erhält man das Platin in höchst porösem Zustande; dieses wird nun heftig zusammengepresst, wiederholt geglüht und gehämmert, oder mit arseniger Säure und kohlensaurem Kali zusammengeschmolzen, an der Luft geglüht und gehämmert.

Das Eisen scheint im Platin nur chemisch gebunden vorzukommen; die Analysen der bisher untersuchten Platinerze stimmen mit folgenden Formeln überein: $Fe\,Pt_4$, $Fe\,Pt_3$, $Fe\,Pt_2$.

Die Farbe des reinen Platins ist zwischen stahlgrau und silberweiss, kommt im hexaëdrischen Systeme krystallisirt vor, scheint aber wie Palladium und Iridium dimorph zu sein; sehr glänzend, weicher als Silber (iridiumhaltiges härter als Kupfer); spec. Gewicht des Platinblechs = 21,4 bis 21,7, des durch kohlensaures Natron und Zucker bereiteten Platinmohrs = 26,1418, spec. Wärme 0,0324, im Ofenfeuer unschmelzbar, erweicht aber darin und lässt sich schweissen; schmelzbar im Knallgasgebläse; im Deflagrator schmilzt es und geräth ins Kochen; oxydirt sich bei keiner Temperatur an der Luft, ist nur in heissem Königswasser löslich; auf trocknem Wege wird es durch ätzende und salpetersaure Alkalien oxydirt.

Jenes poröse Platin (*Platinschwamm*), so wie das durch Fällung aus Auflösungen erhaltene schwarze Pulver (*Platinschwarz, Platinmohr*), hat a) die Eigenschaft, Gase zu condensiren, vorzüglich Ammoniakgas, von welchem der Platinschwamm sein 30- bis 40faches Volumen absorbirt, während der Platinmohr gar sein 250faches Volumen Sauerstoff aufnehmen soll; b) ferner hat es die Fähigkeit, mehrere chemische Verbindungen zwischen elastisch flüssigen Körpern zu Stande zu bringen; Wasserstoff und Sauerstoff werden zu Wasser, schweflige Säure und Sauerstoff zu Schwefelsäure, Alkohol und Sauerstoff zu Wasser und Essigsäure verdichtet; c) auch bringt es Umsetzungen in chemischen Verbindungen hervor; in einer Lösung von Salpeter, Aetzkali und Alkohol erzeugt es Kohlensäure und Ammoniak; Stickstoffoxydgas und Wasserstoffgas verwandelt es in Ammoniak und Wasser und dergl. m.; d) es bewirkt auch Zersetzungen, z. B. die des Wasserstoffhyperoxyds. In solchem porösen Zustande erhält man das Platin, ausser durch Erhitzen des Platinsalmiaks, durch Fällung aus einer Platinchloridlösung mittels Zink, oder aus Platinsalmiak und Zink, oder aus mit Kali gefälltem Platinoxyd und Ameisensäure, oder durch Behandlung einer Legirung von 2 Th. Zink und 1 Th. Platin mit Schwefelsäure, am besten aber durch Erhitzen einer Lösung von Platinchlorür in Aetzkali mit Alkohol. Durch Befeuchten mit verdünnter Kalilauge soll jene Eigenschaft porösen Platins sehr verstärkt werden.

OXYDE.

Platinoxydul, PtO, aus Platinchlorür und Aetzkali dargestellt, ist ein schwarzes, wasserhaltiges Pulver, wird durch Erhitzen leicht reducirt, mit verbrennlichen Körpern erhitzt, verpufft es schwach; giebt mit Säuren bräunlichgrüne Salze, die durch Ammoniak grün, durch Salmiak nicht gefällt werden; durch heisses Aetzkali wird es in Oxyd und Metall zerlegt.

Platinoxyd, PtO_2; salpetersaures Platinoxyd wird mit einem Aequivalente Aetznatron gefällt; der Niederschlag ist hellrothfarben, schrumpft beim Trocknen zusammen und nimmt dunklere Farbe an, wird durch Er-

hitzen leicht reducirt, kann sich mit Säuren und mit Basen verbinden; die Verbindungen mit **Säuren** sind gelb oder roth und gehen mit den entsprechenden Alkalisalzen Verbindungen ein; die Verbindungen des Platinoxyds mit **Basen** sind unlöslich.

Durch Schwefelwasserstoff werden die Oxydsalze schwarzbraun gefällt; Salmiak und Chlorkalium schlagen gelbe Doppelsalze nieder, Chlornatrium nicht; durch Eisenvitriol entsteht keine Reduction, durch Zinnchlorür eine dunkelrothe Färbung, durch Iodnatrium eine dunkelbraune; alle unedeln Metalle schlagen das Platin aus seinen Lösungen regulinisch nieder.

Knallplatin, *Platinoxyd-Ammoniak*, erhält man durch Fällen von schwefelsaurem Platinoxyd mit Aetzammoniak; der Niederschlag mit Natronhydrat digerirt, hinterlässt Platinoxyd-Ammoniak als ein braunes Pulver, welches bei + 214⁰ explodirt, aber nicht durch Stoss oder den elektrischen Funken.

Platinchlorid, $PtCl_2$, bildet eine rothe Salzmasse, die beim Trocknen schwarzbraun wird, sich in Wasser, Alkohol und Aether löst, Lakmus röthet, Haut und Nägel purpurroth färbt; verbindet sich leicht mit andern Chloriden, bildet mit Salmiak den in Wasser nur sehr wenig löslichen, gelb gefärbten, oktaëdrischen *Platinsalmiak* ($H_4NCl + PtCl_2$); dieser Verbindung ganz gleich in den äussern Eigenschaften ist das Chlorplatin-Chlorkalium.

Auch mit den salzsauren Salzen anderer Basen und besonders mit organischen Basen geht das Platinchlorid sehr leicht gelbe oder rothe unlösliche Verbindungen ein, so dass es gewöhnlich zu deren näherem Studium verwendet wird.

Platinchlorür, $PtCl$, wird erhalten, wenn man das Chlorid auf 300⁰ erhitzt; es entweicht Chlor und zurück bleibt der fragliche Körper als olivengrünes Pulver, welches in Wasser unlöslich ist und nicht einmal davon benetzt wird, von kochender Schwefelsäure und Salpetersäure wird es nicht zersetzt; von kochender Salzsäure wird es unverändert aufgelöst, aber mit rother Farbe; beim Glühen wird es zersetzt. Gleich dem Chlorid vereinigt sich dieses Chlorür mit andern Chlormetallen, so auch mit Chlorammonium.

Platinchlorür-Chlorammonium, $H_4NCl . PtCl$, wird erhalten, wenn die Lösung des Chlorürs in Salzsäure mit Salmiak vermischt und abgedampft wird, krystallisirt in rothen vierseitigen Prismen, leicht in Wasser mit gelber Farbe löslich, unlöslich in Alkohol.

Platinchlorür-Ammoniak, $H_3N . PtCl$, entsteht, wenn man zur Lösung des vorigen Salzes Aetzammoniak im Ueberschuss zusetzt, worauf sich nach einiger Zeit jener Körper als grünes, krystallinisches Pulver niederschlägt, welches in Wasser, Alkohol, Ammoniak und Salzsäure unlöslich ist (*grünes Magnus'sches Salz*). Durch anhaltendes Kochen mit vielem Wasser verwandelt sich dieser Körper in eine gelbe Modification, die in heissem Wasser löslich ist, sich aber beim Erkalten daraus wieder absetzt.

Platinchlorüramid-Ammoniumoxyd, *Gros's Basis*, $H_2N.PtCl + H_4NO$, entsteht, wenn das Platinchlorür-Ammoniak mit Salpetersäure digerirt wird, bis es weiss geworden ist; es hat sich unter Abscheidung von metallischem

Platin ein salpetersaures Salz der neuen Basis gebildet ($H_6N_2 . Pt_2Cl_2 = Pt + HCl + H_2N . PtCl . H_3N$). Dieses salpetersaure Salz ist in Salpetersäure unlöslich, aber löslich in reinem Wasser; isolirt hat man die Basis noch nicht darzustellen vermocht, wohl aber in Verbindung mit mehrern andern anorganischen und organischen Säuren. Diese Salze sind meist löslich und krystallisirbar, lassen das Platin weder durch Zink noch durch Schwefelwasserstoff fallen; Aetzkali scheidet die Basis daraus unzersetzt ab.

Platinamid-Ammoniumoxyd, *Rêiset's Basis*, $H_2N . Pt + H_4NO$; man siedet Platinchlorür-Ammoniak mit Aetzammoniak, bis sich alles aufgelöst hat; aus der Lösung schlägt man durch Alkohol die Chlorverbindung der Basis $= H_2NPt . H_4NCl$ nieder, löst diese in Wasser und fällt mit schwefelsaurem Silberoxyd; das vom Chlorsilber abfiltrirte schwefelsaure Salz zersetzt man mit Barytwasser; die filtrirte, über Schwefelsäure verdunstete Flüssigkeit scheidet die fragliche Basis in Form von kleinen Prismen ab; sie ist geruchlos, schmeckt ätzend alkalisch, zieht an der Luft Kohlensäure an, lässt sich in Wasser ohne Zersetzung kochen, selbst mit kaustischen Alkalien; durch Behandlung ihrer Chlorverbindung mit Salpetersäure wird sie in das salpetersaure Salz der Gros'schen Basis verwandelt. Die Salze dieser Basis sind neutral, von rein salzigem Geschmacke, meist krystallisirbar, lassen auf nassem Wege durch Reagentien nicht die Gegenwart von Platin erkennen.

Wird die Reiset'sche Basis bei 100° so lange der trocknen Destillation unterworfen, als noch etwas Flüchtiges fortgeht, so bleibt ein Körper zurück, der Platinoxydulammoniak selbst oder diesem wenigstens isomer ist $= H_3N . PtO$ oder $H_2PtN . HO$. Bei 200° entzündet dieser Körper sich und verglimmt; mit Sauerstoffsäuren bildet er schwerlösliche Salze. Wird dieser Körper längere Zeit auf + 180° erhalten, so entweicht Wasser und Ammoniak, zurück bleibt Stickstoffplatin, Pt_3N ($3 H_3N . PtO = 3 HO + 2 H_3N + Pt_3N$).

Durch Salpetersäure hat man aus dem grünen Magnus'schen Salze ausser der Gros'schen Basis noch zwei andere darzustellen vermocht, nämlich $Pt_2ClO_5H_{12}N_4$ und $Pt_2Cl_2O_4H_{12}N_4$.

Rhodium. *Rh.*

Nachdem aus der Lösung des Platinerzes Palladium und der grösste Theil des Platins entfernt worden ist, fällt man aus der rückständigen Flüssigkeit Quecksilber, Rhodium und das aufgelöst gebliebene Platin metallisch durch einen Eisenstab; das Quecksilber entfernt man durch Salpetersäure, das Platin und Rhodium werden aber in Königswasser aufgelöst, mit Kochsalz versetzt, abgedampft und mit Alkohol ausgezogen; letzterer lässt das Chlorrhodiumnatrium ungelöst; dieses wird durch Glühen in Wasserstoff reducirt, das Kochsalz mit Wasser ausgezogen.

Das Rhodium lässt sich in zusammenhängender Gestalt nur durch das Knallgasgebläse erhalten; es ist dann silberweiss, metallglänzend, spröde, spec. Gewicht 11,0; löst sich in keiner Säure, wenn es nicht mit Platin legirt ist; durch Schmelzen mit ätzenden, salpetersauren oder doppelt schwefelsauren Alkalien wird es oxydirt; als sehr feines Pulver oxydirt es sich schon beim Erhitzen an der Luft zu Rhodiumoxydoxydul.

OXYDE.

Rhodiumoxydul, RhO, ist noch nicht isolirt dargestellt worden.

Rhodiumoxyd, Rh_2O_3, auf trocknem Wege durch Schmelzen des Metalls mit Kalihydrat und Salpeter, Ausziehen mit Wasser und Salzsäure erhalten, ist ein grünlich graues, in Säuren unlösliches Pulver; aus einer Lösung durch kohlensaures Alkali gefällt, ist es schmutzig grün und enthält immer Alkali gebunden.

Dieses Oxyd geht mit dem Oxydul Verbindungen ein; durch Oxydation des Rhodiums bildet sich ein schwarzes Pulver, $(RhO)_3 . Rh_2O_3$. Die Verbindungen des Oxyds mit **Säuren** sind gelb oder bräunlich roth; durch Schwefelwasserstoff wird es braun gefällt, durch Alkalien gelb, durch Eisenvitriol und Kaliumeisencyanür nicht, durch alle unedlen Metalle als schwarzes Pulver.

Das **Rhodiumchlorid** ist trocken braunschwarz, zerfliesslich, bildet mit den Alkalichloriden rosenrothe Salze.

Iridium. *Ir*.

Im Ural'schen Platinerze finden sich 3 bis 5% Iridium; es kommt auch in einzelnen Körnern nur mit Osmium legirt vor; eine solche Legirung bleibt auch beim Auflösen der Platinkörner in Königswasser zurück. Es kommt übrigens auch ziemlich rein vor und zwar dimorph, theils in Hexaëdern, theils in sechsseitigen Tafeln. Am einfachsten trennt man jene beiden Metalle dadurch, dass man ihre Legirung mit Salpeter in einer Retorte zusammenschmilzt, die geglühte Masse mit Salpetersäure kocht, und die gebildete Osmiumsäure im Wasserbade grösstentheils abdestilliren lässt; aus der rückständigen Masse zieht man Salpeter mit Wasser aus, Iridiumoxyd bleibt zurück; dieses wird in Königswasser gelöst, mit Salmiak niedergeschlagen, der Niederschlag mit Wasser angerührt und mit schwefliger Säure behandelt, wobei nur der Iridiumsalmiak löslich gemacht wird; verdunstet man darauf und erhitzt die sich abscheidenden Krystalle in Wasserstoffgas, so bleibt Iridium zurück.

Das **Iridium** bildet ein graues Metallpulver, es ist dimorph und bildet entweder ein reguläres Oktaëder oder ein Rhomboëder von 84° 52′; spec. Gewicht 21,83, schmilzt nicht im Knallgasgebläse, wohl aber im Deflagrator; im letztern Falle ist es weiss, glänzend, spec. Gewicht 18,68 (eine natürlich vorkommende Legirung von Iridium mit Platin zeigt ein spec. Gewicht von 22,80), spec. Wärme = 0,0368; in Säuren unlöslich, mit Platin legirt löst es sich etwas in Königswasser auf; digerirt man schwefelsaures Iridium-

oxyd mit Alkohol, so erhält man dieses Metall als sehr feines Pulver, welches die Eigenschaften des Platinschwammes in erhöhtem Grade besitzt; es oxydirt sich dann auch leichter an der Luft. In Lösung gebracht werden kann das Iridium durch Glühen mit ätzenden oder salpetersauren Alkalien, oder dadurch, das über mit Kochsalz gemengtes Iridium Chlorgas geleitet wird.

OXYDE.

Iridiumoxydul, IrO, bildet trocken ein schwarzes, schweres Pulver, in Säuren unlöslich; wird es aus dem Chlorür mit Aetzkali ausgeschieden, so bildet es ein graugrünes Hydrat, welches sich in Säuren und Alkalien leicht löst; verliert beim Glühen den Sauerstoff nicht; die Salze sind schmutzig grün.

Iridiumsesquioxydul, Ir_2O_3, durch Glühen von Kaliumiridiumchlorid mit kohlensaurem Kali erhalten, ist ein bräunlich schwarzes Pulver, verliert seinen Sauerstoff erst über der Schmelzhitze des Silbers, wird durch Wasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur reducirt; explodirt beim Erhitzen mit verbrennlichen Körpern, ist in Säuren unlöslich; aus dem Sesquichlorür und Aetzkali erhält man ein kalihaltiges Hydrat, weisslich grün, färbt sich unter Sauerstoffaufnahme blau und bildet IrO_2.

Iridiumoxyd, IrO_2, bildet sich durch längeres Erhitzen einer Iridiumchlorverbindung mit Alkalien; der indigblaue Niederschlag enthält noch etwas Alkali, löst sich in Salzsäure mit blauer Farbe, die in Grün und Roth übergeht; nach dem Glühen, wobei es schwarz wird, löst es sich nicht mehr in Säuren.

Iridiumsäure, IrO_3, entsteht beim Schmelzen von Iridium mit Salpeter; man erhält daraus mit Wasser eine blaue Lösung von basisch iridsaurem Kali, während ungelöst ein schwarzes, krystallinisches saures Salz bleibt. Mit Salzsäure übergossen entwickelt es Chlor, löst sich mit blauer Farbe und giebt endlich Kaliumiridiumchlorid.

CHLORIDE.

Iridiumchlorür, IrCl, entsteht bei vorsichtigem Erhitzen des Chlorids, ist eine harzartige, braune Masse.

Iridiumsesquichlorür, Ir_2Cl_3, entsteht beim Erhitzen des Metalls in Chlor, ist bräunlich gelb, in Wasser unlöslich, giebt mit Alkalichloriden Salze ($4 NaCl + Ir_2Cl_3 + 27 HO$).

Iridiumchlorid, $IrCl_2$, durch Kochen von Sesquichlorür mit Königswasser und Abdampfen erhalten; schwarze, nicht krystallinische, zerfliessliche Masse, bildet mit Alkalichloriden Salze; die Kaliverbindung, $KCl . IrCl_2$, bildet sich durch Lösen des iridiumsauren Kalis in Salzsäure oder durch Glühen von Iridium mit Chlorkalium in Chlorgas, krystallisirt in kleinen dunkelrothen Oktaëdern. Durch Kieselfluorwasserstoffsäure kann daraus das Iridiumchlorid freigemacht werden; durch gelindes Glühen geht es in Kaliumiridiumsesquichlorür über.

Aus der Lösung des Chlorürs in kohlensaurem Ammoniak fällt Salzsäure ein gelbes körniges Pulver, $IrCl H_3N$, unlöslich in Wasser. Die Verbindung verhält sich wie das grüne Platinsalz von Magnus, verwandelt sich durch Salpetersäure in $IrCl H_6N_2O + NO_5$, woraus unmittelbar die schwefelsaure und salzsaure Verbindung durch Schwefelsäure oder Salzsäure entstehen kann. Durch Kochen der ersten Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure entsteht: $IrO H_3N . SO_3$; durch Kochen mit Ammoniak: $IrCl H_6N_2$, woraus mit Schwefelsäure $IrO H_6N_2 . SO_3$ gebildet wird, welches wiederum mit salpetersaurem Baryt das Nitrat liefert.

Ruthenium. *Ru.*

Dieses Metall findet sich in den Osmiumiridiumkörnern des Platinerzes.

Platinrückstände werden mit Salpeter geschmolzen, die geschmolzene Masse wird mit Wasser ausgezogen, die Lösung von osmium- und ruthensaurem Kali mit Salpetersäure in einer Retorte zur Trockne verdampft, um die Osmiumsäure zu gewinnen; das rückbleibende Rutheniumoxyd wird abermals in ruthensaures Kali verwandelt und aus der klaren Lösung vorsichtig mit Salpetersäure ausgefällt; durch Reduction des schwarzen Ruthenoxyds in Wasserstoffgas wird das Metall erhalten. Oder man behandelt die Platinrückstände mit Kochsalz und Chlor, wobei sich das Osmium meist als Osmiumsäure verflüchtigt, löst in Wasser und fällt daraus durch Ammoniak Rutheniumsesquioxydul und Osmiumoxyd, welche durch Schmelzen mit Salpeter, wie eben angeführt, getrennt werden.

Das Ruthenium ist schwarzgrau oder weissgrau, metallglänzend, leichter als Iridium, ist nur im porösen Zustande bekannt, sintert vor dem Knallgasgebläse wenig zusammen, an der Luft erhitzt, verwandelt es sich in ein blaues Oxyd; das Ruthen scheint dem Rhodium isomorph zu sein.

Mit Salpeter oder Kali geschmolzen, löst es sich in Wasser vollständig mit orangegelber Farbe auf.

Ruthenoxydul, RuO, durch Glühen des mit kohlensaurem Natron gemengten Chlorürs in Kohlensäure erhalten; schwarzes Pulver, in keiner Säure löslich, durch Wasserstoff reducirbar.

Ruthensesquioxydul, Ru_2O_3, wird durch Glühen von Ruthenium an der Luft erhalten; bildet ein schwarzblaues Pulver; das Hydrat $Ru_2O_3 + 3\,HO$, durch Fällen des Sesquichlorürs mit Alkali dargestellt, ist schwarzbraun, in Säuren mit pomeranzengelber Farbe löslich, verglimmt beim Erhitzen und wird in Säuren unlöslich.

Ruthenoxyd, RuO_2, wird trocken erhalten durch Glühen von schwefelsaurem Oxyd, metallisch grün und blau glänzende Körnchen; das Hydrat, aus dem Kaliumruthenchlorid erhalten, ist schmutzig gelb, löst sich in Säuren mit gelber Farbe, verglimmt beim Erhitzen mit geringer Explosion.

Das schwefelsaure Rhodiumoxyd wird durch Oxydation des Schwefelrutheniums mit Salpetersäure, Eindampfen und Erhitzen bis auf 180° als orangegelbe, dem Musivgold ähnliche Masse erhalten.

Ruthensäure, RuO_3, im freien Zustand nicht bekannt, wird durch Glühen des Metalls mit Aetzkali und chlorsaurem Kali erhalten; das Kalisalz giebt eine gelbe sehr leicht schon beim Concentriren reducirbare Lösung. Salpetersäure fällt daraus ein schwarzes Oxyd.

Rutheniumsesquichlorür, Ru_2Cl_3, entsteht durch Auflösen des letzterwähnten schwarzen Oxyds in Salzsäure; braungelbe, krystallinische, zerfliessliche Masse, deren Lösung mit Zink und Schwefelwasserstoff blau wird; mit Alkalichloriden geht es Verbindungen ein. Schwefelammonium fällt aus dem Sesquichlorür Schwefelruthenium.

Chlorruthenkalium, $KCl + RuCl_2$, bildet ein braunes krystallinisches Pulver mit rosenrothem Schein, entsteht durch Digestion des ruthensauren Kalis mit Salpetersäure und Salzsäure; Ruthenchlorid kann daraus nicht dargestellt werden.

Osmium. *Os.*

Dieses Metall kommt immer mit dem Iridium legirt vor; um es darzustellen schmilzt man diese Legirung mit Salpeter und fängt die entwickelte Osmiumsäure in der Vorlage auf; aus dem Rückstand in der Retorte wird durch Digestion mit Salpetersäure oder Salzsäure die Osmiumsäure vollends

ausgetrieben und gesammelt; die Säure reducirt man entweder durch Kochen mit Ammoniak, Verdunsten, Auflösen des hierdurch gefällten Osmiumsesquioxyduls in Salzsäure und Verdampfen desselben mit Salmiak und Glühen, oder dadurch, dass die Osmiumsäure mit Salzsäure und Quecksilber digerirt, und das ausgeschiedene Osmiumamalgam durch Erhitzen zersetzt wird.

Osmium ist compact bläulich weiss, weniger glänzend als Platin, oder bildet ein poröses Pulver, spec. Gewicht 10,0; Krystallform Rhomboëder von 84° 52′; im Ofenfeuer unschmelzbar; nicht flüchtig, lässt sich durch Erhitzen an der Luft entzünden, macht die Alkoholflamme sehr leuchtend; in Salpetersäure ist es löslich, wenn es nicht stark geglüht worden war, ausserdem in allen Säuren unlöslich.

OXYDE.

Osmiumoxydul, OsO, aus Kaliumosmiumchlorür und Aetzkali; tief dunkelgrünes, alkalihaltiges Hydrat, verliert erst im Glühen das Wasser, oxydirt sich beim Erhitzen an der Luft zu Osmiumsäure, explodirt mit verbrennlichen Körpern erhitzt, bildet mit Säuren dunkelgrüne Lösungen.

Osmiumsesquioxydul, Os_2O_3; Osmiumsäure wird mit Ammoniak versetzt und bei 40° digerirt, fällt als dunkelbraunes Pulver nieder, hält etwas Ammoniak zurück, verpufft beim Erhitzen; bildet mit Säuren braune Lösungen.

Osmiumoxyd, OsO_2, aus Kaliumosmiumchlorid und kohlensaurem Kali; schwarzes Pulver, feuerbeständig, an der Luft geht es beim Erhitzen in Osmiumsäure über; von Wasserstoff wird es ohne Anwendung von Wärme reducirt, explodirt beim Erhitzen mit brennbaren Körpern, in Säuren unlöslich, verbindet sich nur mit Schwefelsäure.

Osmige Säure, Osmiumsesquioxyd, OsO_3, entsteht mit Kali verbunden, wenn Osmiumsäure mit starker Kalilauge gesättigt und etwas Alkohol hineingetropft wird, die Flüssigkeit erhitzt sich, wird rosenfarbig und setzt krystallinisches osmigsaures Kali ab; im isolirten Zustande ist diese Säure unbekannt, da sie sich bei Zusatz einer stärkern Säure zu ihren Salzen in Osmiumoxyd und Osmiumsäure zersetzt.

Osmiumsäure, Osmiumbioxyd, OsO_4, erzeugt sich beim Verbrennen oder Oxydiren des Osmiums mit Salpetersäure; lange farblose

Prismen, von höchst unangenehmem, stechendem Geruche und brennendem Geschmacke, bei 39,° 33 schmelzbar und sublimirbar, in Wasser, Alkohol und Aether löslich, ohne Reaction auf Lakmus, explodirt auf glühenden Kohlen; eine Spiritusflamme wird dadurch so leuchtend, wie brennendes Leuchtgas; durch oxydirbare Körper wird sie leicht zu Sesquioxydul reducirt, schweflige Säure bewirkt aus den Lösungen einen blauen, Schwefelwasserstoff einen schwarzen Niederschlag.

Osmanosmiumsäure, $OsN . OsO_4$, ist in freiem Zustande wenig bekannt und entsteht durch Digestion von osmiumsauren Salzen mit Ammoniak. Diese Salze zersetzen sich beim Erhitzen oder durch einen heftigen Schlag mit Explosion ausser dem Quecksilberoxydulsalz; sie sind krystallisirbar, in Wasser leicht löslich.

CHLORIDE.

Osmiumchlorür, $Os Cl$, bildet sich, wenn man Chlor über Osmium leitet, zunächst dem Osmium; dunkelgrüne, zerfliessliche Nadeln.

Osmiumsesquichlorür, $Os_2 Cl_3$, im isolirten Zustande unbekannt; nur mit Salmiak verbunden.

Osmiumchlorid, $Os Cl_2$, bildet sich durch Leiten von Chlor über Osmium, entfernter dem letztern; dunkelrothes Pulver, feucht werdend, in Wasser mit gelber Farbe löslich, bildet mit Chlorkalium dunkelbraune Oktaëder.

Osmiumsesquichlorid, $Os Cl_3$, isolirt unbekannt; bildet sich, wenn Osmiumsäure mit Ammoniak gesättigt und dann wieder mit Salzsäure neutralisirt wird, $H_4NCl + Os Cl_3$, braun, löslich.

Gold. *Au.*

Das Gold kommt in der Natur nur gediegen vor, enthält immer zugleich etwas Silber; es findet sich in kleinen Körnern im Sande der Flüsse, im Schuttlande und eingesprengt in ältern und neuern Gebirgsformationen; man gewinnt das Gold meist nicht blos durch alleiniges *Schlämmen* des Sandes, sondern man pflegt das hierdurch erhaltene unreine Gold unmittelbar mit Quecksilber zu *amalgamiren*, presst das Amalgam aus, und destillirt das Quecksilber ab. Die goldhaltigen Kiese werden zuerst gepocht und geröstet, und dann wie der Goldsand behandelt. Von *Silber* trennt man das Gold auf trocknem Wege durch Zusammenschmelzen mit Schwefel

und Bleiglätte oder mit Schwefelantimon; das gebildete Antimongold wird durch Rösten vom Antimon befreit. Auf nassem Wege wendet man die Scheidung *in die Quart* an, wenn mehr Gold als Silber in der Verbindung enthalten ist; man schmilzt dem Golde so viel Silber zu, dass der Silbergehalt 3/4 der Masse ausmacht, und löst das Silber in Salpetersäure auf, Gold bleibt als schwarzbraune wenig glänzende Masse zurück; ist dagegen aus goldhaltigem Silber das Gold auszuscheiden, so löst man entweder das Silber in Schwefelsäure auf, oder das Gold in Königswasser (Chlorsilber bleibt dann ungelöst), durch Eisenvitriol wird das Gold dann als braunes Pulver gefällt; fein vertheiltes Gold ist mit Borax und etwas Salpeter umzuschmelzen.

Gold ist hochgelb, sehr glänzend, dehnbar im höchsten Grade, weicher als Silber, nicht sehr klingend; Krystallform ein reguläres Oktaëder, spec. Gewicht des geschmolzenen = 19,33, des pulverförmigen = 19,47 bis 20,68, spec. Wärme = 0,0324, schmilzt in der Weissglühhitze bei 1097° und wird dabei meergrün; verflüchtigt sich nur wenig im Knallgasgebläse, bleibt an der Luft unverändert, wird von Salpetersäure nicht oxydirt, von Königswasser schon in der Kälte als Chlorid aufgelöst.

OXYDE.

Goldoxydul, AuO, wird erhalten, theils durch Zusatz von salpetersaurem Quecksilberoxydul zu einer wässrigen Lösung von neutralem Goldchlorid, theils durch längeres Erhitzen des aus dem Goldoxydkali durch Salpetersäure gefällten Goldoxyds mit Essigsäure. Es ist ein dunkel violettes, fast schwarzes Pulver, welches bei 250° in Sauerstoff und Gold, durch Salzsäure in metallisches Gold und Goldchlorid zerlegt wird; Iod- und Bromwasserstoffsäure bilden damit dunkelbraune Verbindungen; Sauerstoffsäuren wirken nicht darauf, wird am Lichte nicht zersetzt.

Goldoxyd, AuO_3, das durch Talkerde aus Goldchlorid gefällte Oxyd wird durch Salpetersäure von der Talkerde befreit, oder neutrales Goldchlorid wird in Wasser gelöst und mit kohlensaurem Natron möglichst genau gesättigt und 1/2 Stunde lang gekocht; in Lösung bleibt dabei aber noch etwas Gold, welches als Oxyd erhalten wird, wenn man die Lösung erst noch mit kohlensaurem Natron übersättigt und dann genau mit Schwefelsäure oder Salpetersäure neutralisirt; dunkelbraunes Pulver, als Hydrat hell röthlichgelb; am Lichte reducirbar, leichter noch durch Erhitzen bei

245°; beim Kochen mit Alkohol wird es schnell reducirt, löst sich in Salpetersäure, wird jedoch aus letzterer Lösung durch Verdünnung gefällt, besitzt fast gar keine basischen Eigenschaften, vertritt aber oft die Stelle einer Säure, und bildet namentlich mit Alkalien fast farblose Salze.

CHLORIDE.

Chlorür, AuCl, durch Erhitzen des Chlorids bis 230°; ist gelblich weiss, in Wasser unlöslich, sich darin in metallisches Gold und Chlorid zersetzend.

Goldchlorid, $AuCl_3$, entsteht durch Auflösen des Goldes in Königswasser und Abdampfen; krystallisirt mit Salzsäure verbunden in hellgelben, vierseitigen Säulen oder abgestumpften Oktaëdern, färbt Haut, Haare und dergl. dunkelroth, zerfliesslich, leicht löslich in Alkohol und Aether; schmilzt beim Erhitzen, entwickelt Wasser und Salzsäure und hinterlässt reines Chlorid als dunkelrubinrothe, krystallinische Masse, welche an der Luft zerfliesst, sich mit rothbrauner Farbe auflöst und Lakmus röthet; bei stärkerm Erhitzen wird es zu Chlorür und endlich zu metallischem Golde reducirt; die Lösung des Goldchlorürs zersetzt sich am Tageslichte.

Von Schwefelwasserstoff wird sie schwarz gefällt, der Niederschlag ist in Schwefelwasserstoff-Ammoniak löslich; die flüchtigen Alkalien geben gelbe, ammoniakhaltige Niederschläge; Oxalsäure erzeugt eine dunkelschwarzgrüne Färbung und Fällung von metallischem Gold; Eisenvitriol fällt metallisches Gold mit dunkelbrauner Farbe; Zinnchlorür bewirkt selbst in den verdünntesten Lösungen eine purpurrothe Färbung, in concentrirten einen dunkelpurpurnen Niederschlag; durch Silber und alle unedeln Metalle wird das Gold regulinisch gefällt.

Das Goldchlorid vereinigt sich mit den Alkalichloriden; das Natriumgoldchlorid, *Aurum muriaticum natronatum*, $NaCl + AuCl_3$, krystallisirt mit 4 Atomen Wasser in gelben, vierseitigen Prismen, luftbeständig.

Verbindungen mit andern Elementen.

Verbindungen des Goldes mit Silber finden sich nicht nur in der Natur, sondern werden auch künstlich dargestellt; diese Legirungen sind meist blasser als Gold, aber gleich dehnbar; diese beiden Metalle dehnen sich bei ihrer Verbindung etwas aus.

Goldamalgam krystallisirt in weissen Prismen oder in dendritischer Form.

Mit Kupfer wird das Gold am häufigsten legirt; diese Verbindungen sind härter und fester als Gold.

Knallgold; wird Goldchlorid mit überschüssigem Ammoniak digerirt, so entsteht ein *chlorhaltiges Knallgold;* welches erst bei + 200° explodirt; wird aber dieses mit einem Gemenge von Aetzkali und Aetzammoniak dargestellt, so bildet sich ein *chlorfreies Knallgold*; ein gelbbraunes Pulver, in Wasser und Alkohol unlöslich; explodirt äusserst heftig beim Reiben, Stossen oder Erhitzen über 100°; es ist aus $2\ H_3N + AuO_3 . HO$ constituirt, enthält aber, wenigstens kurz vor der Explosion, wahrscheinlich Stickstoffgold, wobei folgende Formeln möglich sind: $AuN + H_3N + 3\ HO$ oder $AuN + (AuO_3 . 3\ H_3N) + 3\ HO$.

Goldpurpur, $AuO . SnO_2 + SnO . 4\ HO$, wird erhalten, wenn zu einer stark verdünnten Lösung salpetersäurefreien Goldchlorids eine Lösung von Zinnsesquichlorür in einzelnen kleinen Portionen allmählich unter Umrühren gesetzt wird; der Niederschlag, der anfangs sich beim Umrühren immer wieder auflöst, hat sich nach 24 Stunden meist vollständig abgesetzt; durch Aetzkali kann daraus das überschüssige Zinnoxyd ausgezogen werden; am reinsten erhält man ihn jedoch, wenn man säurefreies Goldchlorid stark mit Wasser verdünnt und in die Lösung granulirtes Zinn einträgt; der Purpur scheidet sich dann allmählich ab, frei von überschüssigem Zinnoxyd; er bildet ein purpurrothes oder schmutzigbraunes Pulver, beim Trocken heller werdend, in verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich, ausser in Aetzammoniak mit Purpurfarbe; beim Abdampfen entsteht ein gleichgefärbter Körper, der in Ammoniak nicht wieder löslich ist; beim Glühen giebt er nur Wasser ab, und behält seine Farbe. Salzsäure löst daraus Zinnchlorid auf und hinterlässt metallisches Gold; durch Schmelzen mit kohlensaurem oder doppeltschwefelsaurem Kali verändert es sich nicht.

Zinn. *Sn.*

Das gewöhnliche Zinnerz ist der *Zinnstein;* seltener ist der *Zinnkies*, $(Cu_2S)_2.SnS_2 + \left.\begin{matrix} 2\ FeS \\ 2\ SnS \end{matrix}\right\} . SnS_2$; gediegen kommt es sehr selten (in sibirischen Goldwäschen) vor; aus dem Zinnstein bereitet man das Zinn,

indem man das Erz pocht, röstet, durch Schlämmen vom Mutterstein trennt, und alsdann durch Kohle in Schacht- oder Flammöfen reducirt; durch Umschmelzen mit verschiedenen Zuschlägen wird das Zinn von den dasselbe oft begleitenden Metallen möglichst gereinigt. Chemisch rein erhält man es durch Reduction des künstlich bereiteten, reinen Zinnoxyds.

Das Zinn ist weiss, sehr glänzend, lässt sich in dünne Plättchen (*Stanniol*) ausdehnen, nicht in Dräthe ziehen, ist weich, knirscht beim Biegen (*schreit*), hat hakigen Bruch, krystallisirt in Quadratoktaëdern von 105° 47′ (in den Endkanten); spec. Gewicht 7,285 bis 7,299, spec. Wärme = 0,0562, schmilzt bei 228°, nur in strengster Weissglühhitze flüchtig, entzündet sich erst bei sehr hohen Temperaturen und brennt mit sehr weisser Flamme, oxydirt sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig; von Salpetersäure wird es oxydirt, nicht aufgelöst; von Salzsäure wird es als Chlorür aufgelöst, nur langsam von Schwefelsäure angegriffen; doppelt schwefelsaures Kali, Alaun und Salmiak, und doppelt weinsaures Kali lösen es auf; von ätzenden Alkalien wird es ebenfalls oxydirt.

OXYDE.

Zinnoxydul, SnO, durch Fällen von Zinnchlorür mit kohlensaurem Kali; der bei 80° bis 90° getrocknete Niederschlag ist ein weisses Hydrat, welches nur durch Erhitzen in Wasserstoff oder Kohlensäure vom Wasser ohne gleichzeitige Oxydation befreit werden kann; besser erhält man es durch Zusammenreiben von 4 Theilen krystallisirtem Zinnchlorür mit 7 Theilen krystallisirtem kohlensauren Natron; die von selbst schmelzende Masse wird erhitzt, bis die Masse schwarzblau geworden, dann mit Wasser ausgesüsst und bei 20° getrocknet; es ist dann schwarzgrau oder olivenfarbig, luftbeständig, verglimmt beim Erhitzen wie Feuerschwamm zu Oxyd; das Hydrat, 2 SnO + HO, verliert beim Kochen sein Hydratwasser; wird es mit weniger kaustischem Kali gekocht, als worin es sich auflösen kann, so scheiden sich kleine, glänzende, schwarze und harte Krystalle des wasserfreien Oxyduls aus, die bei + 200° decrepitiren und sich in die olivenfarbene Masse des gewöhnlichen Oxyduls verwandeln.

Es giebt auch eine rothe Modification des Zinnoxyduls, welche in krystallinischen Körnern erhalten wird, wenn man das weisse Zinnoxydulhydrat mit einer Lösung von essigsaurem Zinnoxydul bei 56° stehen lässt

die harten Körner geben beim Reiben ein grünbraunes Pulver; am Sonnenlichte schwärzen sie sich.

Die Salze des Oxyduls sind meist farblos, von höchst widerlich metallischem Geschmacke, zersetzen sich durch Erhitzen an der Luft, röthen stets Lakmus; mehrere neutrale Salze werden durch Wasser in saure lösliche und basische unlösliche zerlegt.

Mit Schwefelwasserstoff geben sie einen schwarzbraunen Niederschlag, welcher sich in schwefelhaltigem Schwefelwasserstoff-Ammoniak nur langsam zu Sulphid auflöst; Kaliumeisencyanür giebt einen weissen, Aetzkali einen weissen, im Ueberschuss löslichen, Aetzammoniak und die kohlensauren Alkalien weisse, permanente Niederschläge; durch Zink wird das Zinn metallisch in weissgrauen Blättchen gefällt; mit Goldsolution geben sie einen purpurfarbnen oder violetten Niederschlag; von Eisen-, Kupfer- und Quecksilberoxydsalzen werden sie in Zinnoxydsalze verwandelt; vor dem Löthrohre geben sie mit Soda im Reductionsfeuer ein weisses, geschmeidiges Metallkorn.

Zinnsesquioxydul, Sn_2O_3, durch Digestion von Eisenoxydhydrat mit Zinnchlorür erhalten, ist ein weisses, schleimiges Hydrat, welches durch Entwässern im sauerstofffreien Raume sich in ein schwarzbraunes Pulver verwandelt; vom Oxydul unterscheidet es sich durch seine Löslichkeit in Aetzammoniak, vom Oxyd durch die Fällbarkeit seiner salzsauren Lösung mittelst Goldsolution.

Zinnoxyd, Zinnsäure, SnO_2, findet sich natürlich als *Zinnstein* in durchscheinenden Oktaëdern, meist von bräunlicher Farbe, wird künstlich in 2 Modificationen erhalten; das *a* Zinnoxyd, Metazinnsäure, entsteht durch Oxydation des Zinns mittelst Salpetersäure; es is ein weisses, pulvriges Hydrat, $SnO_2 . HO$, welches bei starkem Erhitzen Wasser verliert und vorübergehend gelb wird, unschmelzbar und feuerbeständig, röthet Lakmus nicht, löst sich nicht in Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure, nimmt aber von beiden letztern Säuren etwas auf; durch Glühen mit Alkalien wird es in *b* Zinnoxyd verwandelt; letzteres bereitet man auch durch Fällung von Zinnchlorid mit kohlensaurem Kali; dieses ist als Hydrat $SnO_2 . 2\,HO$ weiss, gallertartig, röthet Lakmus, wird beim Trocknen seidenglänzend, zerreiblich, löst sich schon in verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure, auch in kalter Salpetersäure, fällt aber durch Kochen dieser Lösung in gallertartiger Form wieder nieder. Durch Auflösen dieser Oxyde in Alkalien und Fällen durch Säuren lässt sich nicht eine Modification in die andre verwandeln. Eine dritte Modification des Zinnoxyds ist das geglühte Zinnoxyd, welches, sei es aus *a* SnO_2 oder *b* SnO_2 entstanden, in Salzsäure unlöslich ist.

Das Zinnoxyd verbindet sich mit Säuren und mit Basen; die zinnsauren Salze werden durch Glühen so zersetzt, dass das Zinnoxyd indifferent und die Basis frei wird. Die Verbindungen dieses Oxyds mit Säuren sind farblos; werden durch Glühen zersetzt; die Lösungen röthen Lakmus. Aus den Lösungen in Säuren wird das Zinnoxyd, sei es *a* oder *b* Zinnoxyd, durch Verdünnung mit Wasser und Kochen vollständig gefällt; aus der salzsauren Lösung wird *a* Zinnoxyd durch verdünnte Schwefelsäure gefällt, *b* Zinnoxyd aber nicht. Die in Wasser unlöslichen Salze lösen sich in Salzsäure dann auf, wenn sie vorher nicht geglüht worden waren. Die Salze von *b* Zinnoxyd sind im Allgemeinen löslicher, die von *a* Zinnoxyd werden durch Wasser in freie Säure und basische Salze zerlegt.

Aus ihren Lösungen geben sie mit Schwefelwasserstoff einen gelben, in Schwefellebern löslichen Niederschlag, mit Kaliumeisencyanür eine weisse, steife Gallerte; die ätzenden Alkalien bewirken weisse, im Ueberschuss lösliche, die kohlensauren permanente Niederschläge; aus seinen sauren Lösungen wird das Zinnoxyd durch Zink als dendritisches Metall gefällt; Goldsolution zeigt keine Reaction auf die Oxydsalze.

Verbindungen mit andern Elementen.

Zinnchlorür, SnCl; leitet man trocknes Salzsäuregas über Zinnspähne, so erhält man das wasserfreie Chlorür als eine feste, grüne, glänzende, durchscheinende Masse, welche vor der Rothglühhitze schmilzt und sich bei derselben verflüchtigt. Durch Auflösen überschüssigen Zinns in Salzsäure erhält man das Chlorür mit 1 Atom Wasser verbunden in weissen rhombischen Säulen oder Nadeln; löst sich in wenig Wasser und röthet Lakmus; durch viel Wasser wird die Lösung getrübt, und Oxychlorür, SnCl + SnO . HO, scheidet sich aus; durch Salmiak, doppelt weinsaures Kali oder ein wenig Salzsäure kann jene Zersetzbarkeit in Wasser verhindert werden. Zinnchlorür wirkt auf viele Körper reducirend; namentlich wird Arsensäure und arsenige Säure zu Metall reducirt; die Lösung zieht aus der Luft schnell Sauerstoff an, Oxyd und Chlorid bildend. Mit schwefliger Säure und Salzsäure giebt Zinnchlorür beim Erwärmen einen gelblichen Niederschlag von Zinnsulphid ($6\ SnCl + 2\ SO_2 + 4\ HCl = SnS_2 + 4\ HO + 5\ SnCl_2$).

Zinnchlorid, $SnCl_2$, entsteht durch Verbrennen von Zinn in Chlorgas, oder durch Erhitzen von 1 Theil Zinnfeilspähnen mit 4 Theilen Quecksilberchlorid; es ist eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit

(*Spiritus fumans Libavii*), siedet bei 120°; mit ⅓ Wasser übergossen wird sie fast butterartig (*Butyrum stanni*); an der Luft zieht sie Wasser an und wird krystallinisch; die wässrige Lösung löst Zinn auf und bildet Chlorür; sie absorbirt Ammoniak und bildet damit ein weisses Pulver. Mit Alkalichloriden bildet das Zinnchlorid krystallisirbare Verbindungen.

Das α Zinnoxyd giebt mit Salzsäure eine in dieser Säure unlösliche, wohl aber in Wasser auflösliche Verbindung.

Einfach-Schwefelzinn, SnS, wird durch wiederholtes Zusammenschmelzen von Zinn mit Schwefel und Glühen dargestellt; es ist krystallinisch, blaugrau, metallglänzend, schwerer schmelzbar als Zinn, löst sich in Salzsäure vollkommen auf.

Anderthalb-Schwefelzinn, Sn_2S_3, stellt man dar durch Erhitzen des einfachen Schwefelzinns mit ⅓ Schwefel; es ist schmutziggelb; durch Salzsäure wird es in Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür und Zinnsulphid zerlegt.

Doppelt-Schwefelzinn, SnS_2, wird erhalten durch Fällen von Zinnoxydsalzen mittelst Schwefelwasserstoff, oder durch Erhitzen von 12 Th. Zinn, 6 Th. Quecksilber, 7 Th. Schwefelblumen und 6 Th. Salmiak, und nach vielen andern Methoden; es bildet eine gelbe, voluminöse, glasige Masse oder goldglänzende Blättchen (*Aurum musivum*, *mosaïcum*), ist in Säuren unlöslich, ausser in Königswasser; wird von ätzenden Alkalien und Schwefellebern leicht aufgelöst und verliert beim Glühen die Hälfte seines Schwefels. Mit Schwefelnatrium bildet es eine schön krystallisirbare Verbindung $= 2NaS + SnS_2 + 12HO$.

Zinn und Blei verbinden sich in jedem Verhältnisse; 1 Th. Zinn und 2 Th. Blei ist das Schnellloth der Klempner; diese Verbindung, einmal entzündet, brennt von selbst fort. Eine Legirung von 3 Th. Zinn und 1 Th. Blei dient zur Fertigung von Orgelpfeifen; ein Gemisch von 19 Th. Blei und 29 Th. Zinn wird zur Fertigung der *Fahluner Diamanten* benutzt; eine Legirung von 1 At. Blei und 3 At. Zinn schmilzt bei 187°, von 1 At. Blei und 2 At. Zinn bei 200°, von gleichen Atomen Zinn und Blei bei 240°, von 1 At. Zinn und 2 At. Blei bei 270°, und von 1 At. Zinn und 3 At. Blei bei 280°.

Ueber Legirungen von Zinn mit Wismuth, und mit Blei und Wismuth sehe man das Allgemeine über Legirungen.

Mit Kupfer lässt sich das Zinn in vielen Verhältnissen zusammenschmelzen; beim Erkalten scheidet sich das Zinn jedoch grösstentheils

wieder aus; die Bronze der Alten enthält neben Kupfer 3 bis 15 % Zinn; das Kupfer wird dadurch mehr gelblich und hart; das *Kanonenmetall* ist eine Legirung von 100 Th. Kupfer und 10 oder 11 Th. Zinn; es ist ziemlich hart, nach dem Ablöschen mit kaltem Wasser hämmerbar. Die *Glockenspeise* enthält durchschnittlich 22% Zinn; sie ist gelblich grauweiss, feinkörnig, hart, spröde, leicht schmelzbar, dünnflüssig; erhitzt und schnell erkaltet lässt sie sich hämmern; bei nochmaligem Erhitzen und langsamem Erkalten wird sie hart und spröde. *Spiegelmetall* besteht aus 2 Th. Kupfer und 1 Th. Zinn, ist weiss, dicht, hart, feinkörnig, schöne Politur annehmend, wird zu Metallspiegeln verwendet.

Spiessglanz. *Antimon. Sb.*

Dieses Metall kommt höchst selten gediegen vor, meistens an Schwefel gebunden im *Grauspiessglanzerz;* aus letzterem bereitet man es im Grossen so, dass in besondern Saigeröfen oder Saigertöpfen das Erz vom Muttergestein abgeschmolzen wird. Aus dem so erhaltenen Schwefelantimon (*Antimonium crudum*) erhält man das Metall auf verschiedene Weise; gewöhnlich schmilzt man 100 Th. davon mit 42 Th. Eisengranalien, 10 Th. wasserfreiem Glaubersalz und 2½ Th. Kohle zusammen; das Metall enthält alsdann noch Schwefel, Arsen, Eisen und Kupfer; um es von diesen Beimengungen zu befreien, schmilzt man 16 Th. desselben mit 1 Th. *Antimonium crudum*, und erst mit 3 Th., dann 1½ Th. und endlich mit 1 Th. kohlensaurem Natron, jedesmal eine halbe Stunde, zusammen. Vom Blei trennt man das Antimon, wenn man ⅓ des Regulus mit Salpetersäure oxydirt und das gebildete Oxyd mit den übrigen ⅔ des Metalls zusammenschmilzt.

Reines Antimon ist ziemlich silberweiss, glänzend, von kleinblättrigem Gefüge, langsam abgekühlt aber oder unrein ist es grossblättrig, spröde, leicht pulverisirbar, Grundform ein Rhomboëder von 87° 35′, spec. Gew. 6,715, spec. Wärme = 0,05077, schmilzt bei 425°, verflüchtigt sich in verdeckten Gefässen in der Weissglühhitze nicht, in offnen Gefässen verdampft es bei der Rothglühhitze und siedet bei der Weissglühhitze; luftbeständig, verbrennt durch Erhitzen an der Luft zu Oxyd, wird von Salpetersäure beim Kochen unter Stickoxydentwicklung, von Schwefelsäure unter Entwicklung von schwefliger Säure oxydirt.

OXYDE.

Antimonsuboxyd, SbO, entsteht nur, wenn eine Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd durch Galvanismus zersetzt wird und Antimon dabei als positiver Leiter dient, oder wenn man eine Lösung von Brechweinstein durch eine Grove'sche oder Bunsen'sche Batterie zerlegt; es bildet ein dunkelgraues oder sammtschwarzes Pulver, wird unter dem Polirstahl metallglänzend; mit Säuren erhitzt zerfällt es in Metall und Oxyd.

Antimonoxyd, SbO_3, findet sich in der Natur als *Weissspiessglanzerz* in Säulen und Nadeln, wird ziemlich rein durch Digestion des Algarothpulvers mit kohlensaurem Kali, oder durch sorgfältiges Aussüssen des mit Schwefelsäure oxydirten Antimons und nachmaliges Behandeln mit kohlensaurem Natron bereitet; besser jedoch, wenn man metallischem Antimon so lange kochende Salpetersäure zusetzt, als noch etwas oxydirt wird, oder wenn man 3 Th. Antimon, $1^1/_2$ Th. Salpeter und 1 Th. doppeltschwefelsaures Kali allmählich in einen glühenden Tiegel schüttet; nach dem Auskochen mit Wasser und Schwefelsäure ist das Oxyd ganz rein; es bildet sublimirt kleine, weisse, gerade rhombische Prismen, denen nicht selten regelmässige Oktaëder aufsitzen; auf nassem Wege gewonnen ist es ein weisses, pulvriges Hydrat, wird beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen gelb und schmilzt; geschmolzen ist es perlmutterglänzend, bei höherer Temperatur sublimirt es sich; an der Luft erhitzt geht es in antimonsaures Antimonoxyd über, wird von Kohle leicht zu Metall reducirt, löst sich etwas weniges in Wasser, unlöslich in Salpetersäure, löslich in Salzsäure, verhält sich zu stärkern Basen wie eine Säure, verbindet sich mit Säuren zu farblosen Salzen.

Tröpfelt man eine salzsaure Lösung von Antimonchlorid in eine kochendheisse Lösung von kohlensaurem Natron, so dass das letztere dadurch nicht vollkommen gesättigt wird, so fällt das Antimonoxyd in mikroskopischen *Prismen* nieder. Versetzt man dagegen eine siedendheisse salzsaure Antimonchloridlösung so lange mit siedendem Wasser, als der Niederschlag sich wieder auflöst, so schiesst das Antimonoxyd bei langsamem Erkalten in kleinen *Oktaëdern* an.

Die Antimonoxydsalze werden durch Erhitzen an der Luft zersetzt; ihre Lösungen röthen Lakmus; durch Wasser werden die neutralen Salze in saure und basische zerlegt.

Schwefelwasserstoff erzeugt aus ihren Lösungen einen orangefarbenen, in Schwefellebern löslichen Niederschlag; Kaliumeisencyanür, Ammoniak und kohlensaure Alkalien geben weisse, permanente Niederschläge, ätzende Alkalien lösen im Ueberschuss den Niederschlag wieder auf; durch Zink, Kadmium, Eisen wird regulinisches Antimon gefällt. Vor dem Löthrohre auf Kohle mit Soda erhitzt werden sie zu einer spröden Metallkugel reducirt, von welcher sich dichte, weisse Nebel entwickeln; nach dem Erkalten erscheint das Metall-

korn von einem Netz kleiner Oxydkrystalle wie umstrickt; auf der Kohle zeigt sich zugleich ein weisser Anflug.

Antimonsäure, SbO_5, wird dargestellt durch Auflösen des Antimons in Königswasser, Abdampfen und Digeriren mit Salpetersäure, oder durch Verpuffen von 1 Th. Antimon mit 4 Th. Salpeter, Auslaugen der Masse erst mit Wasser, dann mit Salpetersäure; sie stellt ein strohgelbes Pulver dar, wird beim Erhitzen dunkler gelb, ist unschmelzbar, röthet Lakmus nicht, verwandelt sich bei stärkerem Glühen in antimonsaures Antimonoxyd; das Hydrat, $HO . Sb O_5$, ist weiss, röthet Lakmus, löst sich in Salzsäure, wird daraus durch Wasser wieder gefällt, auf Zusatz von viel Wasser bleibt jedoch die Lösung klar; in Salpetersäure völlig unlöslich; in der Hitze auf trocknem Wege werden die kohlensauren Salze durch Antimonsäure zersetzt; die antimonsauren Salze können die Säure in zweierlei Zuständen erhalten; die antimonsauren Alkalien werden durch Glühen in Wasser unlöslich, durch langes Kochen mit Wasser gehen sie jedoch wieder in den löslichen Zustand über; die übrigen Salze sind in Wasser unlöslich; enthält ein Erd- oder Metallsalz die lösliche Modification, so tritt beim Glühen eine Feuererscheinung ein, nach welcher sie, wenn sie farblos sind, weiss werden und selbst in den stärksten Säuren sich weder auflösen, noch zersetzen lassen. Sauerstoffverlust hat bei dieser Erscheinung nicht stattgefunden.

Von Salpetersäure wird in der Regel die Basis aufgelöst, die Säure bleibt zurück. Schwefelwasserstoff bewirkt aus der salzsauren Lösung einen orangegelben, in Schwefellebern löslichen Niederschlag.

Antimonsaures Antimonoxyd, früher antimonige Säure genannt, SbO_4 oder $SbO_3 . SbO_5$, findet sich fossil als *Spiessglanzocher*, wird erhalten durch Erhitzen des Oxyds an der Luft, durch Glühen von Antimonsäure, oder durch Rösten von *Antimonium crudum* (*Spiessglanzasche*); es ist schneeweiss, beim Erhitzen gelb werdend, unschmelzbar, feuerbeständig, in Wasser und Säuren unlöslich; durch Erhitzen mit metallischem Antimon verwandelt es sich in Oxyd; auf Kohle für sich oder mit Soda erhitzt kann es nicht zu einem Metallkorn reducirt werden, es entsteht nur ein weisser Beschlag. In Salzsäure löst es sich schwierig auf, wird durch wenig Wasser sogleich wieder gefällt, während Zusatz von viel Wasser nur Antimonoxyd daraus abscheidet. Durch Kochen mit doppeltweinsaurem Kali scheidet sich zuerst weinsaures Antimonoxydkali in Krystallen aus; bei weiterem Verdunsten bleibt eine Verbindung von Weinsäure, Antimonsäure und Kali als gummiähnliche Masse zurück. Mit Soda zusammengeschmolzen und mit Wasser ausgekocht und filtrirt scheidet es beim Erkalten der alkalischen Lösung Antimonoxyd in mikroskopischen Oktaëdern ab.

Verbindungen mit andern Elementen.

Antimonwasserstoff, H_3Sb, bildet sich, wenn eine Lösung von weinsaurem Antimonoxydkali mit Zink und Schwefelsäure zersetzt wird, oder wenn 2 Th. Zink mit 1 Th. Antimon zusammengeschmolzen und mit verdünnter Schwefelsäure behandelt werden; es ist ein farbloses, geruchloses Gas; von einer wässrigen Kalilösung wird es nicht absorbirt, wohl aber von einer alkoholischen (was beim Arsenwasserstoff nicht der Fall ist); wird durch Glühen in metallisches Antimon und Wasserstoff zerlegt; durch Metallsalze wird es ähnlich wie Arsenwasserstoff zersetzt.

Ein *selbstentzündliches Antimonwasserstoffgas* erhält man, wenn eine Salmiaklösung durch eine starke galvanische Batterie so zerlegt wird, dass der negative Pol durch ein Stückchen Antimon gebildet, diesem aber der aus Platindraht bestehende positive Pol genähert wird. Die sich zersetzenden Gasblasen entzünden sich, verbrennen mit glänzender, weisser Flamme und hinterlassen einen dichten weissen Rauch.

Antimonchlorür, $SbCl_3$, wird erhalten, wenn 1 Th. *Antimonium crudum* mit 3 Th. Quecksilberchlorid erhitzt, oder wenn 1 Th. trocknes schwefelsaures Antimonoxyd mit 2 Th. Kochsalz geglüht wird; es ist bei gewöhnlicher Temperatur weich, butterartig (*Butyrum Antimonii*), kann nur schwierig in vierseitigen Säulen krystallisirt erhalten werden, schmilzt bei 72°, siedet bei 230°, reducirt Chlorgold, raucht etwas an feuchter Luft, zerfliesst an der Atmosphaere, wird aber dabei milchig, giebt bei Verdünnung mit Wasser einen weissen Niederschlag von

Antimonoxychlorür, *Pulvis Algarothi*, $SbCl_3 + 3\,SbO_3 . HO$, dasselbe erscheint in kleinen Schuppen oder als weisses Pulver.

Wasserhaltig erhält man das Antimonchlorür als *Liquor stibii muriatici*, wenn 1 Th. reines Antimonoxyd mit 3 Th. reiner Salzsäure bis auf 1 Th. eingekocht wird.

Das Antimon geht mit Chlor eine der Antimonsäure analoge Verbindung ein, die durch Ueberleiten von Chlor über Antimon oder durch Auflösen der entsprechenden Säure in Salzsäure erhalten wird, und sich von dem Chlorür nur dadurch unterscheidet, dass sie durch Wasser in Salzsäure und Antimonsäure zersetzt wird und Chlorgold nicht reducirt.

Antimonfluorür, $SbFl_3$, durch Auflösen von Antimonoxyd in Flusssäure und Abdampfen, krystallisirt in rhombischen Oktaëdern, Prismen oder Schüppchen, ist farblos, durchsichtig, zerfliesst leicht an der Luft, ohne zu rauchen, leicht löslich in Wasser, geht allmählich in das Oxyfluorid über. Es ist nur theilweise flüchtig, verhält sich gegen Quecksilber-, Silber- und Goldlösungen ähnlich wie das Chlorür, verbindet sich mit 1, 2 und 3 Atomen alkalischen Fluoriden.

Antimonsulphuret, SbS_3, findet sich natürlich als *Grauspiessglanzerz* in rhombischen Prismen oder in Nadeln krystallisirt, häufig auch mit andern Schwefelmetallen, z. B. im *dunkel Rothgültigerz* $(AgS)_3 . SbS_3$, *Schilfglaserz* $PbS . SbS_3 + \left.\begin{matrix} 3\,PbS \\ 3\,AgS \end{matrix}\right\} . SbS_3$, *Miargyrit*, $AgS.SbS_3$ verbunden vor; chemisch rein erhält man es durch Zusammenschmelzen von 10 Th. reinen antimonsaurem Antimonoxyd mit 8 Th. Schwefel; es ist strahlig krystallinisch, bleigrau, metallglänzend, giebt beim Reiben ein rothbraunes Pulver, ist luftbeständig, schwerer schmelzbar als reines Metall,

destillirbar, wird durch Wasserstoffgas reducirt, löst sich in Salzsäure, sowie auch in einer kochenden concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali, und setzt sich beim Erkalten daraus als rothbraunes Pulver ab. Mit Schwefelmetallen geht es meist krystallisirbare Verbindungen ein.

Oxydfreies Kermes erhält man entweder durch vollkommnes Sättigen einer Auflösung von weinsaurem Antimonoxydkali mit Schwefelwasserstoff, oder indem gleiche Theile pulverisirtes schwarzes Schwefelantimon und Aetzkali mit 15 Th. Wasser eine halbe Stunde lang gekocht, dann filtrirt, mit 50 Th. Wasser verdünnt und mit verdünnter Schwefelsäure gekocht werden; im erstern Falle ist es ein lichtrothes, im andern ein rothbraunes Pulver, enthält Wasser, verliert dieses bei 100° und wird bei höherer Temperatur schwarzgrau; durch Schütteln mit einer verdünnten Lösung von Schwefelalkali wird das hellrothe Antimonsulphuret in rothbraunes umgewandelt; es löst sich in kalter Kalilauge, oxydirt sich leicht an der Luft.

Alkalihaltiges, aber oxydfreies, Kermes wird erhalten, wenn Schwefelantimon mit einer *verdünnten* Lösung von kohlensaurem Natron oder am besten von kohlensaurem Kali gekocht wird, die aber mehr Alkali enthält als von dem Schwefelmetall gesättigt werden kann; beim Erkalten scheidet sich oxydfreies Kermes mit etwas schwefelantimonsaurem Kali ($HS . SbS_5$) ab.

Das *officinelle Kermes* ist nicht eine chemische Verbindung, sondern ein Gemenge von Antimonoxysulphuret, Antimonoxydnatron und Schwefelantimon; man stellte es bisher gewöhnlich auf folgende Weise dar: 4 Th. pulverisirtes schwarzes Schwefelantimon wurden mit 1 Th. trocknem kohlensaurem Natron zusammengeschmolzen (aus $4\ SbS_3 + 4\ NaO$ bilden sich $NaO . SbO_3 + 3\ NaS . SbS_3$), die ausgegossene, erstarrte und pulverisirte Masse in eine kochende Lösung von 2 Th. kohlensaurem Natron in 16 Th. Wasser eingetragen, in einem offnen Gefässe gekocht und dann heiss filtrirt; aus der kalten Flüssigkeit setzte sich dann das Praeparat ab, welches aber je nach der Dauer des Schmelzens und des Kochens obenerwähnte Bestandtheile in veränderlichen Verhältnissen enthält. Es ist ein rothbräunliches Pulver, in dem man unter dem Mikroskop farblose Krystalle von Antimonoxyd und rothbraune Flocken von Antimonsulphuret erkennt; es löst sich in concentrirter Salzsäure vollkommen auf, Aetzkali hinterlässt gelbe Flocken, Weinsäure löst beim Kochen Oxyd auf.

Viele halten den Oxydgehalt im Kermes für wesentlich; Einige halten das Kermes für identisch mit dem in der Natur vorkommenden Oxysulphuret, dem

Rothspiessglanzerz, $SbO_3 + 2SbS_3$, welches letztere in deutlichen Nadeln oder schiefen rhombischen Prismen krystallisirt. Dieser Verbindung dürfte mehr entsprechen der *Spiessglanzsafran, Crocus Antimonii*, welcher durch Verpuffen von gleichen Theilen schwarzem Schwefelantimon und Salpeter und Auslaugen der erkalteten Masse dargestellt wird; es ist dieselbe gelbe Verbindung, welche bei Behandlung des officinellen Kermes mit Aetzkali ungelöst bleibt. Der Spiessglanzsafran ist meist dunkelbraungelb und schmilzt beim Erkalten zu einem dunkeln Glase.

Spiessglanzglas, ein obsoletes Praeparat, wurde durch Zusammenschmelzen der Spiessglanzasche mit etwas schwarzem Schwefelantimon erhalten; es stellt ein dunkelrothbraunes Glas dar, welches meist aus 97 Th. Oxyd und 3 Th. Sulphuret besteht.

Spiessglanzleber wird durch Zusammenschmelzen von kohlensaurem Natron oder Kali mit dem Sulphuret erhalten; sie bildet eine dunkelbraune Masse, die an der Luft feucht wird, nach faulen Eiern riecht, alkalisch reagirt und sich in kochendem Wasser zum grossen Theil auflöst. Durch Fällung von antimoniger Säure mit Schwefelwasserstoff entsteht eine der antimonigen Säure analoge Verbindung von Schwefel und Antimon, welche beim Erhitzen Schwefel abgebend sich in das Sulphuret verwandelt, und beim Auflösen in Salzsäure ausser Schwefelwasserstoff Schwefel abscheidet.

In der Natur finden sich sehr viele Verbindungen des Antimonsulphurets mit andern Schwefelmetallen.

Antimonpersulphid, *Sulphur Antimonii auratum*, *Antimonium sulphuratum aurantiacum*, SbS_5, wird erhalten durch Praecipitation einer Lösung des Schlippe'schen Salzes mit verdünnter Schwefelsäure, oder durch Kochen einer Spiessglanzleberlösung mit überschüssigem Schwefel und Fällen der filtrirten Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure, oder endlich durch Fällen einer Lösung von Antimonsäure in doppeltweinsaurem Kali mittelst Schwefelwasserstoff; es ist ein lebhaft orangefarbenes Pulver, verbrennt an der Luft erhitzt mit blauer Flamme; für sich erhitzt wird es in Schwefel und Antimonsulphuret zersetzt, ist in Wasser unlöslich, löst sich in Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel, wird von ätzenden Alkalien vollständig aufgelöst; Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl ziehen beim Kochen Schwefel daraus aus; es verbindet sich mit Schwefelbasen zu Salzen, bildet z. B. mit einfach Schwefelnatrium eine krystallisirbare Verbindung, das sogenannte *Schlippe'sche Salz*, $3NaS + SbS_5$; dieses erhält man durch Auflösen von 6 Theilen *Antimonium crudum* und 3 Theilen Schwefel in Aetznatron oder Schwefelnatrium; beim Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit im sauerstofffreien Raume scheidet sich dieses Salz, mit 18 Atomen Wasser verbunden, in farblosen Tetraëdern aus; es ist ohne Reaction, beschlägt in kohlensäurehaltiger Luft mit einem kermesbraunen Ueberzug. Dem analog giebt es ein Kalisalz, $3KS + SbS_5 + 9HO$.

Eine ähnliche Verbindung ist die *Calcaria sulphurato-stibiata*, welche durch Glühen von 3 Th. schwarzem Schwefelantimon, 4 Th. Schwefel und 16 Th. Kalk erhalten wird; sie ist ein weissgelbliches Pulver, welches nach faulen Eiern riecht und sich in Wasser unter Zurücklassung von Spiessglanzsafran auflöst.

Arsenantimon, $SbAs_3$, findet sich zuweilen in der Natur, ist künstlich dargestellt hart, spröde, leicht schmelzbar.

Antimonsilber, Ag_6Sb, findet sich in der Natur in geraden rhombischen Säulen krystallisirt, ist zinnweis, feinkörnig, spröde; in ähnlicher Weise findet sich Antimonnickel, Ni_2Sb.

Mit Eisen, Blei, Zinn, Wismuth, Kupfer, Quecksilber lässt sich das Antimon in jedem Verhältnisse zusammenschmelzen.

Salze.

Antimonsaures Kali wird erhalten durch Verpuffung von 1 Theil Antimon mit 3 Theilen Salpeter und sorgfältiges Aussüssen; der weisse Rückstand ist das neutrale Salz, $KO \cdot SbO_5$. Durch längeres Kochen mit Wasser zerfällt es in ein basisches und ein saures Salz. Die Lösung des basischen giebt eingedampft eine durchsichtige gummiartige Masse, welche getrocknet ein basisch antimonsaures Kali von der Zusammensetzung: $KO \cdot HO + 12\,(KO \cdot SbO_5 + 7\,HO)$ darstellt. Wenn dieses Salz mit kaltem Wasser behandelt wird, so verwandelt es sich in eine körnige krystallinische Masse von gleicher Zusammensetzung; allein während die Lösung des gummösen Salzes mit Kalisalzen einen flockigen Niederschlag von saurem Salz und mit Natronlösungen einen anfänglich amorphen, erst später krystallinisch werdenden Niederschlag erzeugt, trübt sich die Lösung des körnig krystallinischen Salzes mit Kalisalzen gar nicht und fällt Natron sogleich krystallinisch. Beim Glühen an der Luft gehen diese basischen Verbindungen in neutrale über, indem sich das Kalihydrat in Carbonat verwandelt und durch Wasser ausziehbar wird. Das beim Auskochen des neutralen Salzes mit Wasser ungelöste Salz ist anderthalb antimonsaures Kali, $(KO)_2 \cdot (SbO_5)_5 + 10\,HO$; es entsteht auch durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung des basischen Salzes als weisses Pulver, wird durch Glühen mit Aetzkali in das basische Salz übergeführt.

Antimonsaures Natron, $NaO \cdot HO + 12\,(NaO \cdot SbO_5 + 7\,HO)$, bildet durch Vermischen von basisch antimonsaurem Kali mit einem Natronsalze dargestellt einen krystallinischen, aus dünnen Blättchen bestehenden Niederschlag, ist wenig löslich in kochendem Wasser.

Die Verbindungen mit andern Basen können durch Vermischen ihrer Lösungen mit antimonsaurem Kali als amorphe Niederschläge, bei Anwendung des schwerlöslichen Natronsalzes meist krystallinisch erhalten werden, z. B. das Magnesia-, Nickel-, Kobaltsalz. Sie enthalten ebenfalls 13 At. Basis auf 12 Atome Säure mit wechselndem Hydratwasser.

Durch Säuren werden die Salze nur unvollständig zersetzt, indem die Antimonsäure von der Basis einen Theil zurückhält; beim Glühen zeigen sie eine Feuererscheinung und sind dann von Säuren wenig angreifbar.

Antimon oder Schwefelantimon mit Salpeter verpufft, giebt das ehedem officinelle *Antimonium diaphoreticum non ablutum;* wird es mit Wasser behandelt, so bleibt *Antimonium diphoreticum ablutum,* welches durch Extraction mit schwefelsäurehaltigem Wasser das *Stibium oxydatum album* liefert; die wässrige Lösung des *Ant. diaph. non ablut.* giebt beim Eindampfen Krystalle von *Nitrum antimoniatum* und als Rückstand: *Nitrum antim. inspissatum.*

Antimonsaures Bleioxyd, bildet einen weissen käsigen Niederschlag, der durch Glühen gelb wird; auf trocknem Wege aus 1 Th. Brechweinstein, 2 Th. reinem salpetersaurem Bleioxyd und 4 Th. Kochsalz dargestellt bildet es das sogenannte *Neapelgelb.*

Tellur. *Te.*

Dieses Metall findet sich in der Natur theils gediegen, theils an Blei, Wismuth, Silber und Gold gebunden vor, z. B. im *Tellurwismuth* $= 2 BiTe_3 + BiS_3$, im *Tellurbleierz* $= PbTe$, im *Tellursilbererz* $= AgTe$, im *Schrifterz* $= AgTe_4 + AuTe_3$ und im *Blättererz.* Man bereitet es aus dem *Tellurwismuth* durch Glühen mit kohlensaurem Kali und Oel; digerirt man die erkaltete Masse mit luftfreiem Wasser, so löst sich Tellurkalium auf; aus dieser Lösung scheidet sich, wenn Luft hineingeleitet wird, das Tellur aus. Ist Tellur aus irgend einem andern Erze in salzsaurer Lösung erhalten worden, so schlägt man es am besten durch schweflige Säure oder ein schwefligsaures Alkali nieder; durch Destillation im sauerstofffreien Raume wird es gereinigt.

Das Tellur ist silberweiss, metallglänzend, leicht in Nadeln und Rhomboëdern von 86°57′ krystallisirbar, von blättrigem Gefüge, spröde, pulverisirbar, spec. Gewicht 6,24, leitet Elektricität schlecht, spec. Wärme =0,0515, schmilzt fast so leicht wie Antimon, verflüchtigt sich bei höheren Temperaturen in gelben Dämpfen; an der Luft entzündet es sich beim Erhitzen und verbrennt mit blauer, an den Kanten grüner Flamme, meist wegen Selengehalts Rettiggeruch verbreitend; löst sich in concentrirter Schwefel-

säure ohne Oxydation mit Purpurfarbe auf; von Salpetersäure wird es leicht oxydirt.

OXYDE.

Tellurige Säure, *Telluroxyd*, TeO_2, kann in 2 Modificationen erhalten werden; löst man Tellur in Salpetersäure auf, lässt die Flüssigkeit stehen, oder kocht sie, so scheidet sich *a* tellurige Säure in kleinen Oktaëdern aus; diese wird beim Erhitzen vorübergehend citronengelb, schmilzt in der Glühhitze und verdampft schwierig, löst sich in wenig Wasser, röthet Lakmus kaum; in Säuren, in Aetzammoniak und kohlensauren Alkalien ist sie wenig löslich, leicht in Aetzkali. Die *b* tellurige Säure scheidet sich in Flocken aus, wenn eine frisch bereitete Lösung von Tellur in Salpetersäure in viel Wasser geschüttet wird, diese röthet Lakmus, löst sich etwas in Wasser und in Säuren; bis 40° erhitzt geht sie in *a* tellurige Säure über; sie verbindet sich mit Säuren und mit Basen zu Salzen.

Der Löthrohrflamme ertheilen die Salze eine schön grüne Farbe, und geben zugleich einen weissen Beschlag auf der Kohle; in Salzsäure lösen sie sich mit gelber Farbe; durch schweflige Säure wird aus dieser Lösung das Tellur als schwarzes Metallpulver gefällt, so auch durch Eisen und Zink.

Durch Schwefelwasserstoff entsteht ein brauner, in Schwefellebern löslicher Niederschlag; sämmtliche Alkalien geben weisse, im Ueberschuss lösliche Niederschläge.

Tellursäure, TeO_3, bildet sich durch Schmelzen von telluriger Säure mit Salpeter, oder wenn in eine Lösung von telluriger Säure in Aetzkali Chlor geleitet wird; sie krystallisirt in sechsseitigen Prismen mit 3 Atomen Wasser; hiervon verliert sie bei 160° 2 Atome, bei stärkerer Hitze auch das dritte, und bleibt als citronengelbes Pulver zurück, schmeckt nicht sauer, mehr metallisch, röthet Lakmus, löst sich langsam in Wasser auf. Die gelbe Masse, *a* Tellursäure, ist in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich, beim Glühen verliert sie 1 Atom Sauerstoff.

Beide Modificationen bilden mit Basen eigne Salze; beim Glühen entwickeln sie Sauerstoff, mit Barytsalzen geben sie weisse, in Säuren lösliche Niederschläge, mit Salzsäure gekocht entwickeln sie Chlor; die *b* tellursauren Salze sind farblos, die *a* tellursauren gelb.

Tellurwasserstoff, HTe, wird aus Tellurkalium durch Salzsäure entwickelt, ist ein farbloses, übelriechendes Gas, äusserst giftig, wird von Wasser absorbirt,

zersetzt sich an der Luft und im Wasser, röthet Lakmus, verbrennt mit bläulicher Flamme.

Mit Chlor und mit Schwefel geht das Tellur seinen Oxyden analog zusammengesetzte Verbindungen ein; nur Tellurchlorid, $TeCl_3$, existirt nicht.

Titan. *Ti.*

Das Titan findet sich nur oxydirt und zwar im *Rutil*, *Titaneisen* und *Titanit* oder *Sphen*. Im gediegenen Zustande wird es erhalten, wenn Fluortitankalium mit Kalium erhitzt wird; die Reduction geschieht unter starker Feuererscheinung; es bildet ein dunkelgraues nicht krystallinisches Pulver, verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit äusserst glänzendem Feuer; in Chlorgas verbrennt es nur beim Erhitzen, dann aber mit blendendem Glanze. Mit Mennige erhitzt verbrennt es mit explosiver Feuererscheinung; Wasser wird beim Kochen von ihm zersetzt, von Salzsäure wird es unter Wasserstoffentwicklung gelöst.

Titanoxydul, TiO, bildet sich, wenn Titansäure für sich in einem Kohlentiegel erhitzt wird; schwarzes Pulver, das einen eisengrauen Strich giebt; in allen Säuren, selbst in Flusssäure und Salpetersäure unlöslich.

Titanoxyd, Titansesquioxydul, Ti_2O_3, entsteht, wenn gleiche Theile Titansäure, kohlensaures Natron und Schwefel mit $^1/_5$ Kohlenpulver geschmolzen und dann mit Wasser ausgelaugt werden, oder wenn man eine salzsaure Lösung von Titansäure mit metallischem Eisen, Zink oder Zinn, oder am besten mit Salz fällt; im erstern Falle schwarz, im letztern purpurfarben oder braun; dieses oxydirt sich an der Luft schnell zu Titansäure, indem es erst blau und dann weiss wird, in Säuren mit weinrother Farbe löslich.

Titansäure, TiO_2, findet sich im *Rutil* in rechtwinkligen, vierseitigen Prismen von rother Farbe, durchsichtig, spec. Gewicht = 4,255, im *Brookit* in geraden rhombischen Prismen, durchsichtig, pomeranzengelb bis braun, spec. Gewicht = 4,167; im *Anatas* in Quadratoktaëdern, grau metallglänzend, an den Kanten braungelb oder indigblau durchscheinend; spec. Gewicht = 3,82 bis 3,912. Rein bereitet man sie, wenn Rutil mit kohlensaurem Kali zusammengeschmolzen, in Salzsäure aufgelöst und durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällt wird; den Niederschlag behandelt man mit Wasser oder schwefliger Säure, welche Schwefeleisen auflöst, Titansäure zurücklässt. Besser noch und zwar vollkommen eisenfrei erhält man sie, wenn eine kalte wässrige Lösung von Fluortitankalium mit Ammoniak versetzt und die von dem hierdurch gefällten Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit gekocht wird; durch das Kochen erst fällt titansaures Ammoniak nieder, welches beim Erhitzen das Ammoniak abgiebt und so die reine Säure hinterlässt.

Die Titansäure bildet ein weisses Pulver, wird beim Erhitzen vorübergehend gelb, ist unschmelzbar, feuerbeständig; das Hydrat, *a Titansäure*, röthet Lakmus und löst sich in Säuren auf; die *b Titansäure*, welche schon bei 50°, besonders aber bei 100° aus der *a* Titansäure entsteht, ist in Säuren unlöslich, ausser in heisser concentrirter Schwefelsäure; durch Glühen mit kohlensauren Alkalien kann letztere wieder löslich gemacht werden. Beim Glühen der *a* Titansäure zeigt sich eine Feuererscheinung, wobei sie in *b* Titansäure übergeht.

Durch gelindes Erhitzen erhält die Titansäure das spec. Gewicht des Anatas = 3,959, in der Weissglühhitze das des Brookits = 4,158. Im Porzellanofen geglüht wird die Titansäure braun wie Rutil und erhält ein spec. Gewicht = 4,229.

Alle titansauren Salze sind in Wasser unlöslich, lösen sich aber in Salzsäure auf.

Aus dieser Lösung wird die Titansäure durch Schwefelsäure, Phosphorsäure Arsensäure und Oxalsäure, sowie auch durch Kochen gefällt; Zink, Zinn, Eisen bewirken in denselben Lösungen eine blaue Färbung und einen blauen, Niederschlag, Ti_2O_3. Vor dem Löthrohre giebt die Titansäure mit Borax ein weisses, sich bei längerem Erhitzen gelb färbendes Glas, mit Phosphorsalz in der innern Flamme eine violette, mit Soda eine gelbe, beim Erkalten weissgrau werdende Perle.

Mit Stickstoff geht das Titan mehrere Verbindungen ein; *Stickstofftitan*, TiN, wird durch starkes Glühen reiner Titansäure in einem Strome von Ammoniakgas erhalten, ist im compacten Zustande metallglänzend und violettkupferfarben, im pulverförmigen dunkelviolett. Diese, sowie die übrigen Stickstoffverbindungen des Titans geben beim Schmelzen mit Kalihydrat Ammoniakgas und Titansäure, werden durch Glühhitze allein nicht zersetzt, haben aber die Eigenthümlichkeit, sich, wenn sie im pulverförmigen Zustande mit leicht reducirbaren Metallen erhitzt werden, unter heftiger Feuerentwicklung zu oxydiren und das Metall zu reduciren.

Wird Chlortitanammoniak in Ammoniakgas erhitzt, so bildet sich ein andres *Titannitret*, Ti_3N_2 (wahrscheinlich $3\,TiN + Ti_3N = Ti_6N_4$), von intensiv rother Farbe. Wird das letztere in einem Strome von Wasserstoffgas stark geglüht, so entsteht unter Verlust von Ammoniak ein Stickstofftitan = Ti_5N_3 (oder $2\,TiN + Ti_3N$); dieses ist messinggelb, metallglänzend.

Die schönen kupferfarbenen Krystalle, die in Hohöfen, wo titanhaltige Eisenerze geschmolzen werden, zu finden sind, bestehen aus *Titancyanür* und *Titannitret*, $TiC_2N + 3\,Ti_3N$; künstlich kann diese Verbindung durch Glühen von Kaliumeisencyanür mit Titansäure, aber nur in mikroskopischen Krystallen, erhalten werden. Die Hohofenkrystalle sind rothe, stark glänzende, an den Rändern grün durchscheinende Würfel, härter als Stahl und Achat; in trocknem Chlorgas erhitzt bilden sie Titanchlorid und eine krystallisirbare Verbindung von Titanchlorid mit Cyanchlorid; in Wassergas geglüht entwickelt ihr Pulver Wasserstoff, Ammoniak und Blausäure; gegen leicht reducirbare Metalle und gegen Kalihydrat verhalten sie sich wie die Titannitrete.

Titanchlorid, $TiCl_2$, aus Titansäure, Kohlenpulver und Chlorgas durch Glühen bereitet, ist eine farblose, sehr rauchende, mit Wasser sich erhitzende und darin lösliche Flüssigkeit. Das Titanchlorid vereinigt sich mit Cyanchlorid, sowie mit Cyanwasserstoffsäure. (Siehe unter Blausäure und Chlorcyan).

Wird das Titanchlorid mit Wasserstoffgas durch eine glühende Röhre geleitet, so bildet sich Titansesquichlorür, Ti_2Cl_3, in tief violetten Krystall-

schuppen, flüchtig, zerfliesslich, erhitzt sich mit Wasser und giebt damit eine rothviolette Lösung, reducirt Silber-, Gold- und Quecksilberoxydsalze.

Fluortitankalium, $KFl . TiFl_2$, wird bereitet durch Glühen von fein geriebenem Rutil oder Titaneisen mit doppelter Menge kohlensauren Kalis; die geschmolzene Masse wird in verdünnter Flusssäure gelöst, aus der sich das fragliche Salz allmählich abscheidet; durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man es in perlmutterglänzenden Schuppen; beim Trocknen werden sie milchweiss und seidenglänzend, in kaltem Wasser wenig, in heissem sehr gut löslich; in der Weissglühhitze schmilzt es, bleibt aber dabei unzersetzt.

Tantal. *Ta.* Niobium. *Nb.* Pelopium. *Pe.*

Diese Metalle finden sich in seltneren Fossilien als Säuren an Basen gebunden vor, die Tantalsäure in den finnländischen, die Niobsäure und Pelopsäure in den bairischen Tantaliten. Man erhält das Tantal durch Glühen von Fluortantalkalium mit Kalium.

Das Niobium und Pelopium werden von einander getrennt, indem die Säuren beider Metalle, mit Kohle gemengt, in einem Strome von Chlorgas geglüht werden, wobei das gelbe Chlorid des Pelopiums flüchtiger ist als das weisse Niobchlorid. Reducirt wird Pelopium erhalten, wenn das Chlorid, nachdem es mit Ammoniakgas gesättigt worden ist, in einem Strom von Ammoniakgas geglüht wird.

Das Tantal ist ein schwarzes Pulver, wird durch den Polirstahl glänzend stahlgrau; nur im compacten Zustande leitet es die Elektricität, ist unschmelzbar; als Pulver, an der Luft erhitzt, verglimmt es. Das Niobium ist schwarz pulverförmig, verbrennt an der Luft unter starker Erglühung; beide Metalle werden nur in einer Mengung von Salpetersäure und Flusssäure aufgelöst und durch Schmelzen mit Aetzkali oxydirt. Das Pelopium bildet ein schwarzes Pulver.

Tantaloxyd, TaO_2, ist eine dunkelgraue, poröse Masse, die Stahl ritzt und unlöslich ist.

Tantalsäure, TaO_3, Niobsäure, NbO_3, und Pelopsäure werden meist aus den betreffenden Fossilien durch Schmelzen derselben mit doppeltschwefelsaurem Kali und Ausziehen der geschmolzenen Masse mit Wasser erhalten; sie bilden weisse Pulver, welche Lakmus röthen, beim Erhitzen eine Feuererscheinung zeigen und dabei das Hydratwasser (3 HO) und die saure Reaction verlieren; beim Glühen wird die Tantalsäure unbedeutend gelblich, die Niobsäure stark gelb, beim Erkalten werden beide wieder weiss; sie sind unschmelzbar, feuerbeständig; nach dem Glühen ist die Tantal-

säure ein weisses, glanzloses Pulver, die Niobsäure bildet dagegen weisse starkglänzende Stückchen; sie lösen sich in concentrirter Schwefelsäure, werden aber durch Wasser daraus wieder niedergeschlagen; in ätzenden Alkalien sind sie auflöslich, sowie auch in saurem oxalsaurem Kali. Tantalsäure in trocknem Wasserstoffgas geglüht giebt keine Spur von Wasser und bleibt weiss, Pelopsäure schwärzt sich etwas und giebt Wasser, Niobsäure schwärzt sich noch stärker und giebt noch mehr Wasser.

Das tantalsaure Natron bildet mit Wasser nur eine Milch und löst sich wenig darin auf, während das niobsaure Natron in Wasser leicht löslich ist und leicht grosse Krystalle bildet, die aus tantalsaurem und pelopsaurem Natron nicht erhalten werden können. Aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung des tantalsauren Natrons entsteht durch Gerbsäure ein lichtgelber Niederschlag, aus der des niobsauren Salzes ein orangefarbner. Aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung des tantalsauren Natrons bewirkt Kaliumeisencyanür einen gelben flockigen Niederschlag, aus der ähnlichen Lösung des niobsauren Natrons dagegen einen stark rothen, Kaliumeisencyanid mit dem tantalsauren Salze einen weissen Niederschlag, mit dem niobsauren einen gelben. Aus einer sauren Lösung des tantalsauren Natrons scheidet metallisches Zink erst nach längerer Zeit einen weissen Niederschlag ab, aus der des niobsauren dagegen sehr bald einen schön blauen.

Mit Borax oder Phosphorsalz vor dem Löthrohre zusammengeschmolzen, giebt Tantalsäure klare Gläser, welche nach dem Erkalten emailweiss werden. Die tantalsauren Salze sind in Wasser unlöslich, ausser den tantalsauren Alkalien. Von tantalsauren Salzen finden sich in der Natur vor: der *Fergusonit*, der *Yttrotantalit*, dunkelbraun, schwarz und gelb, der *Tantalit* von *Finbo*, von *Broddbo Columbit* oder *Niobit* von *Bodenmais* und von *Kimito*.

Tantalchlorid, $TaCl_3$, ist gelb, leicht schmelzbar und flüchtig, Niobchlorid dagegen weiss, unschmelzbar und schwer zu verflüchtigen, Pelopchlorid gelb, flüchtiger.

Ilmenium. *Il.*

In dem Yttroilmenit findet sich eine den letzten Säuren ähnliche Säure, welche beim Glühen goldgelb, beim Erkalten weiss, und deren salzsaure Lösung durch Zink, Galläpfeltinctur und Kaliumeisencyanür gebräunt wird. *Rose* hält sie für wolframhaltige Niobsäure, *Hermann* dagegen behauptet, dass *Rose* ein anderes Mineral untersucht habe.

Wolfram. *Scheel. W.*

Dieses Metall findet sich als Säure vorzüglich an Eisen und Manganoxydul gebunden im *Wolfram*, an Kalk im *Tungstein* oder *Scheelit*, $CaO . WO_3$, und an Bleioxyd im *Schcelbleispath*, $PbO . WO_3$; durch Reduction der Säure mit Kohle oder Wasserstoff erhalten, bildet es ein stahlgraues

Pulver; im geschmolzenen compacten Zustande ist es von Eisenglanz, spec. Gewicht 17,4, sehr hart, so dass es selbst Quarz und Rubin ritzt, dabei jedoch sehr spröde, spec. Wärme = 0,0364, äusserst strengflüssig, von krystallinischem Bruch, verglimmt beim Glühen an der Luft.

Wolframoxyd, WO_2, wird durch Glühen von wolframsaurem Kali mit Salmiak erhalten, stellt ein braunes Pulver dar; durch Reduction krystallisirter Wolframsäure mit Wasser bereitet, bildet es kupferrothe, metallglänzende Krystalle. Durch Reduction der Wolframsäure mit Zink und Salzsäure dargestellt, bildet es ein sich leicht wieder höher oxydirendes Hydrat; es vereinigt sich mit Wolframsäure zu

Wolframsuperoxyd, $WO_2 . WO_3$, undurchsichtig dunkelblau, entsteht beim Erhitzen von Wolframsäure in Wasserstoff oder Kohlenoxyd. Durch Behandlung des doppelt wolframsauren Natrons mit Wasserstoff oder Zinn entstehen goldgelbe Würfel von wolframsaurem Wolframoxydnatron, $NaO . WO_3 + WO_2 . WO_3$; die analoge Kaliverbindung gleicht sublimirtem Indigo.

Wolframsäure, WO_3, kommt höchst selten natürlich vor, wird durch Rösten von Schwefelwolfram oder durch Zersetzung des Tungsteins mit verdünnter Salpetersäure erhalten, dieselbe wird nun in Schwefelwolfram-Schwefelammonium verwandelt und die daraus abgeschiedene Säure mit Königswasser gekocht, verdünnt filtrirt und so lange mit säurehaltigem Wasser ausgewaschen, als noch Eisenoxyd durch das Filter geht; dann wird die Säure in Ammoniak gelöst und filtrit; durch dreimalige Wiederholung dieser Operationen wird die Säure rein erhalten. Oder man gewinnt sie durch Schmelzen des Wolframminerals mit kohlensaurem Kali, Auskochen, Reduction des Manganats, Fällung mit Chlorcalcium und Zersetzen des Kalksalzes mit Salzsäure. Die Wolframsäure ist je nach der Darstellung ein weissliches oder ein blass orangegelbes Pulver, spec. Gewicht = 6,12, wird beim Erhitzen und an der Sonne intensiv citronengelb, ist unschmelzbar, feuerbeständig, unlöslich in Wasser, löslich in ätzenden Alkalien, daraus durch Säuren fällbar; die wolframsauren Erden und Metalloxyde sind unlöslich. Das Blei- und Kalksalz hat man durch Zusammenschmelzen des wolframsauren Natrons mit Chlorbei oder Chlorcalcium krystallisirt erhalten.

Setzt man zur Lösung eines wolframsauren Alkalis Schwefelwasserstoffammoniak und Salzsäure, so bildet sich ein hellbräunlicher Niederschlag von Schwefelwolfram (WS_3). Uebersättigt man die Lösung eines wolframsauren Alkalis mit Salzsäure, und stellt eine Zinkstange in die Flüssigkeit, so entsteht eine schön blaue Färbung ($WO_2 . WO_3$). Vor dem Löthrohre mit Phosphorsalz zusammengeschmolzen giebt sie in der äussern Flamme ein gelbes, in der innern ein

blaues Glas, Borax giebt dagegen nur gelbes Glas, das bei Gegenwart von Eisen blutroth wird.

Schwefelwolfram, WS_2, durch Erhitzen der Wolframsäure mit Zinnober oder des Metalls mit Schwefel dargestellt, ist ein nussbraunes Pulver; das auf nassem Wege erzeugte enthält Wolframsäure.

Die Verbindungen WCl_2 und WBr_2 entstehen durch Glühen des Metalls oder Sulphides in Chlor oder Bromgas, bilden rothe, wollig verwebte, leicht zu schmelzende und zu verflüchtigende Krystalle, lassen sich unter Sauerstoffaufnahme in WCl_3 (oder WBr_3) + $2WO_3$ überführen.

Stickstoffwolfram, Wolframnitret, hat bis jetzt noch nicht dargestellt werden können; dagegen bildet sich eine Verbindung desselben mit Wolframamid, wenn trocknes Wolframchlorür einem Strome trocknen Ammoniakgases ausgesetzt wird; diese Verbindung, $2WN + WH_2N$, bildet eine schwarze, etwas zusammengesinterte Masse, halb metallisch glänzend; beim Erhitzen an der Luft entwickelt sie lange vor dem Glühen Ammoniak, entzündet sich und verbrennt zu gelber Wolframsäure; bei gelindem Erhitzen in Wasserstoffgas entwickelt es ebenfalls Ammoniak, zurück bleibt aber ein anders constituirtes Wolframnitretamid, $W_3N + WH_2N$; bei stärkerm Glühen wird auch diese Verbindung zersetzt und es bleibt nur metallisches Wolfram zurück.

Wird erhitzte Wolframsäure einem Strome trocknen Ammoniaks ausgesetzt, so bildet sich das rein schwarze Wolframnitretamidoxyd, $3WN + W_2H_2N + 2WO_2$.

Phosphorwolfram, W_4P, durch Zusammenschmelzen von Phosphorsäure und Wolframsäure im Kohlentiegel erhalten, stahlfarbene Prismen.

Molybdaen. *Mo.*

Dieses Metall findet sich an Schwefel gebunden im *Wasserblei* oder als molybdaensaures Bleioxyd im *Gelbbleierz;* es wird aus seinen Oxyden durch Wasserstoff und Kohle leicht reducirt; man erhält es entweder als aschgraues Pulver oder als silberglänzendes Metall, das hart, spröde und strengflüssig ist, spec. Gewicht 8,6, spec. Wärme = 0,07218; es oxydirt sich beim Glühen an der Luft, löst sich in concentrirten Säuren, nicht aber in Salzsäure und Flusssäure.

Molybdaenoxydul, MoO, bildet sich durch Reduction eines molybdaensauren Salzes mit Zink und Salzsäure oder mit Kaliumamalgam; es ist schwarz, geräth beim Erhitzen im sauerstoffleeren Raume in lebhaftes Glühen und wird zu einer pechschwarzen Masse; an der Luft verwandelt es sich schnell in Oxyd, erhitzt in Molybdaensäure; in Säuren löst es sich schwer und giebt damit schwarze, undurchsichtige Lösungen.

Letztere geben mit Schwefelwasserstoff einen schwarzen, in Schwefellebern löslichen Niederschlag, mit Kaliumeisencyanid einen rothbraunen, mit den Alkalien braunschwarze, permanente Niederschläge. Vor dem Löthrohre liefern diese Salze mit Borax in der innern Flamme eine braunrothe, mit Phosphorsalz eine grüne Perle.

Molybdaenoxyd, MoO_2, wird durch Glühen von molybdaensaurem Natron mit Salmiak bereitet; es ist ein dunkelbraunes Pulver, in Säuren unlöslich; das Hydrat erhält man durch Fällen einer Auflösung von Molybdaensäure in Salzsäure durch Kupfer; dieses ist rostfarben, löst sich in Wasser etwas auf, röthet Lakmus, färbt sich an der Luft grün und blau, verbindet sich nicht mit Basen, giebt mit Säuren Salze, die trocken schwarz, feucht roth sind und rostfarbene Lösungen geben.

Durch Alkalien werden die Salze rostfarben gefällt, übrigens verhalten sie sich gleich den Oxydulsalzen.

Molybdaensäure, MoO_3, kommt in der Natur als *Molybdaenocher* vor, wird gebildet durch Rösten des Schwefelmolybdaens, Glühen des molybdaensauren Ammoniaks an der Luft, oder durch Behandlung des Oxyds mit Salpetersäure; auf diese Weise wird sie jedoch in den meisten Fällen phosphorsäurehaltig gewonnen; um sie hiervon sowie von einem Rückhalt an Alaunerde und Kupferoxyd zu befreien, wird sie in Ammoniak gelöst und mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Kali abgedampft, die filtrirte Flüssigkeit zur Trockenheit gebracht, geglüht und mit Wasser ausgezogen. Die Lösung, welche neben molybdaensaurem Kali kohlensaures, schwefelsaures und phosphorsaures enthält, wird verdunstet und der Rückstand mit dem doppelten Gewichte Schwefel bis zum schwachen Rothglühen erhitzt; nach dem Auskochen mit Wasser bleibt reines Schwefelmolybdaen zurück, aus welchem die Säure dann leicht rein erhalten werden kann; oder man erhitzt längere Zeit Gelbbleierz mit 1¼ Th. englischer Schwefelsäure, verdampft den Wasserauszug mit ¼ Th. Salpetersäure und zieht abermals mit salpetersäurehaltigem Wasser aus. Sie besteht aus kleinen glänzenden Schuppen, schmilzt beim Erhitzen zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, und sublimirt sich in weissen, glänzenden Blättchen und Nadeln; färbt die Löthrohrflamme hellgrün, röthet Lakmus, löst sich etwas in Wasser, bildet aber kein Hydrat; ist im ungeglühten Zustande in Säuren löslich, und bildet damit Doppelsäuren von gelber Farbe.

Mit Alkalien giebt die Molybdaensäure lösliche Salze, aus welchen sie durch stärkere Säuren gefällt, im Ueberschuss derselben aber wieder aufgelöst wird. Das wichtigste Salz ist das

Molybdaensaure Ammoniak; wenn Molybdaensäure in heisser Ammoniakflüssigkeit gelöst wird, krystallisirt beim Erkalten das neutrale Salz: $H_4NO \cdot MoO_3$ in langen Nadeln, die an der Luft unter Ammoniak-

14

verlust erblinden; beim Verdunsten krystallisirt das saure Salz: H_4NO . HO . 2 MoO_3.

Die Gegenwart der geringsten Menge Phosphorsäure macht, dass die Molybdaensäure daraus durch Säuren citronengelb praecipitirt wird; die Lösung wird namentlich beim Erwärmen mit Essigsäure gelb.

Die sauren Lösungen der Molybdaensäure werden durch Zink blau, grün und endlich braunschwarz gefärbt; setzt man den letztern Niederschlag zu einem molybdaensauren Salze, so erhält man eine schön blaue Flüssigkeit, welche molybdaensaures Molybdaenoxyd, $MoO_2 . 4MoO_3$, enthält.

Molybdaenchlorür, $MoCl_2$, bildet schwarzgraue, metallglänzende Krystalle, die beim Erhitzen ein dunkelrothes Gas bilden, zerfliesslich.

Molybdaenoxychlorid, Molybdaenhyperchlorid, $MoCl_3 + 2MoO_3$, bildet weisse, unschmelzbare, aber sublimirbare Krystallschuppen, die in Wasser und Alkohol löslich sind.

Molybdaensulphuret $= MoS_2$ findet sich in der Natur als Molybdaenglanz.

Vanadin. *V.*

Dieses Metall findet sich in geringer Menge in einigen Eisenerzen und im *Rothbleierz von Ximapan*, auch im *Vanadinit*, 3 $(PbO)_3$. VO_3 + PbCl; es wird durch Erhitzen von Chlorvanadinammonium in Ammoniakgas erhalten.

Das Vanadin ist ein glänzendes, fast silberweisses Pulver, spröde, leitet Elektricität gut, ist unschmelzbar, entzündet sich bei gelindem Glühen, löst sich in Salpetersäure mit blauer Farbe auf, ist in Schwefelsäure, Salzsäure und Flusssäure unlöslich und oxydirt sich eben so wenig auf Kosten der Alkalihydrate.

Vanadinhypoxyd, VO, wird durch Reduction der Säure mit Wasserstoff in der Glühhitze bereitet; es ist schwarz, pulverförmig, unschmelzbar, verglimmt beim Erhitzen an der Luft; wird bei Ausschluss der Luft weder von Säuren noch von Alkalien aufgelöst.

Vanadinoxyd, VO_2; glüht man 9½ Th. Hypoxyd und 11½ Th. Säure, so erhält man es als schwarzes Pulver; durch Praecipitation bildet es ein grauweisses Hydrat, welches an der Luft braun und grün wird; löst sich in Säuren mit blauer Farbe auf.

Die wasserfreien Salze sind braun; durch Schwefelwasserstoff werden sie aus ihren Lösungen nicht gefällt, durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak braun;

im Ueberschuss mit dunkelpurpurrother Farbe löslich; mit Alkalien geben sie weissgraue Niederschläge, durch Zink werden sie nicht reducirt; mit Gerbsäure entsteht eine tintenähnliche Flüssigkeit. Dieses Oxyd verbindet sich auch mit stärkern Basen.

Vanadinsäure, VO_3, wird durch Glühen von vanadinsaurem Ammoniak erhalten; sie ist ein ziegelrothes Pulver, schmelzbar, feuerbeständig, röthet Lakmus, löst sich nur wenig in Wasser, wird durch salpetrige Säure, Alkohol, Zucker und andere organische Substanzen zu Oxyd reducirt, löst sich in Säuren und bildet damit salzähnliche Verbindungen; mit Basen bildet sie rothe und gelbe Salze, deren Lösungen sich beim Kochen unter Abscheidung eines braunrothen basischen Salzes trüben.

Vanadinsaures Ammoniak wird aus den vanadhaltigen Eisenerzen gewonnen, wenn nach dem Glühen des Erzes mit Salpeter durch Wasser vanadsaures Kali ausgezogen, die Lösung nach dem Ansäuern mit Ammoniak von der Thonerde befreit und nach der Reduction mit Salzsäure und Weingeist abermals ammoniakalisch gemacht wird. Das dadurch gefällte Chrom- und Vanadoxyd schmilzt man mit Salpeter und scheidet aus der Lösung durch Salmiak das vanadsaure Ammoniak aus. Aus ammoniakhaltigem Wasser umkrystallisirt stellt es eine farblose, krystallisch körnige Rinde dar, bestehend aus $H_4NO.VO_3$, unlöslich in Salmiaklösung.

Uebervanadinsäure wird aus saurem vanadinsaurem Ammoniak, Salzsäure und Bariumhyperoxyd erhalten; giebt eine rothe Lösung.

Vor dem Löthrohre giebt die Vanadinsäure mit Phosphorsalz so wie mit Borax ein braunes Glas, das beim Erkalten grün wird.

Mit dem Oxyd verbindet sich diese Säure in mehrern Verhältnissen zu Körpern verschiedener Farbe.

Mit Chlor bildet das Vanadin ein Chlorür, VCl_2, und ein Chlorid, VCl_3.

Chrom. *Cr.*

Das Chrom befindet sich vorzüglich im *Chromeisenstein* und *Rothbleierz*; es wird theils durch Reduction des Oxyds mit Kohle, theils aus Chromchlorid und Kalium erhalten; je nach der Darstellung bildet es entweder eine grauweisse, glänzende spröde Masse, spec. Gewicht 5,9, oder ein dunkelbraunes an der Luft leicht zu Oxyd verglimmendes Pulver; jenes ist nur in Flusssäure löslich, wird auf trocknem Wege durch Salpeter oxydirt, während dieses sich unter Wasserstoffentwicklung schon in Salzsäure auflöst.

OXYDE.

Chromoxydul, CrO, wird aus dem Chromchlorür durch Fällung mittelst Aetzammoniak erhalten; grünlich weiss, bildet mit Essigsäure ein in rothen glän-

zenden Krystallen sich ausscheidendes Salz, mit schwefelsaurem Kali ein in schönen blauen rhombischen Prismen krystallisirendes Salz, welches an der Luft grün wird, $KO . SO_3 + CrO . SO_3 + 6 HO$.

Chromoxyd, Cr_2O_3, findet sich natürlich als *Chromocher*, wird durch Glühen von doppelt chromsaurem Ammoniak oder von doppelt chromsaurem Kali mit Salmiak und kohlensaurem Kali erhalten; es ist ein grünes Pulver, unschmelzbar, feuerbeständig; man erhält es in spitzen Rhomboëdern krystallisirt, wenn man Chromoxychlorid durch ein glühendes Rohr leitet; die Krystalle sind intensiv grün, fast schwarz, so hart wie Corund; das Hydrat $Cr_2O_3 . 4 HO$, entsteht durch Fällung eines Chromoxydsalzes mit Kali, oder durch Vermischung einer kochenden Lösung von chromsaurem Kali mit Fünffachschwefelkalium; es ist graugrün, verliert bei gelindem Erwärmen das Wasser und wird dunkelgrün, ist in Säuren leicht löslich, bei stärkerm Erhitzen zeigt es eine Feuererscheinung und ist darnach in Säuren unlöslich. Das aus dem Chromalaun durch Kali gefällte Hydrat ist veilchenblau und bildet mit Säuren rothe oder violette Lösungen; dieses wird schon bei $+ 80^0$ in die grüne Modification verwandelt.

Die Chromoxydsalze sind meist von grüner, zuweilen auch von violetter und selbst von rother Farbe, zersetzen sich beim Glühen; die in Wasser löslichen röthen Lakmus; Schwefelwasserstoff bewirkt keinen Niederschlag, Schwefelwasserstoff-Ammoniak einen grünlichen, Chromoxydhydrat; mit Alkalien geben sie grüne Niederschläge, die sich im Ueberschuss auflösen, aber durch Kochen wieder zum Vorschein kommen. Vor dem Löthrohre ertheilen sie den Flüssen eine smaragdgrüne Farbe.

Das Chromoxyd kann auch die Stelle einer Säure vertreten, z. B. im *Chromeisenstein*, welcher gewöhnlich ist $= \left.\begin{matrix} FeO \\ MgO \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Cr_2O_3 \\ Al_2O_3 \end{matrix}$.

Chromoxyd-Oxydul, $CrO + Cr_2O_3$, entsteht durch Fällung des Chromchlorürs mittelst Aetzkali unter Wasserstoffentwicklung; rothbraunes Pulver, beim Erhitzen an der Luft verglimmend.

Chrombioxyd, *basisch chromsaures Chromoxyd*, wird erhalten, wenn eine Lösung neutralen chromsauren Kalis in die Lösung eines Chromoxydsalzes getröpfelt wird; es ist dann gelb; braun ist es aber, wenn es durch Erhitzen von salpetersaurem Chromoxyd erhalten worden ist (CrO_2 oder $Cr_2O_3 . CrO_3$?).

Chromsäure, CrO_3, erhält man aus chromsaurem Kali durch Fällung mit Kieselflusssäure, oder auch wenn 100 Raumtheile einer gesättigten Lösung von doppeltchromsaurem Kali mit 135 Raumtheilen concentrirter Schwefelsäure gefällt und durch Glaspulver filtrirt werden; durch Umkrystallisiren wird die Chromsäure gereinigt; sie bildet zinnoberrothe Krystalle oder ein kermesrothes Mehl; dieses ist zerfliesslich, färbt die Haut

und andere organische Substanzen gelb, löst sich leicht in Wasser und Alkohol; giebt beim Erhitzen unter Feuererscheinung Sauerstoff aus, wird durch Wasserstoffsäuren, schweflige Säure und organische Substanzen leicht zu Oxyd reducirt.

Die Chromsäure giebt mit Basen rothe und gelbe Salze; nur die chromsauren Alkalien sind in Wasser löslich; mit Salzsäure gekocht, entwickeln sie Chlor und geben grüne Lösungen; mit Kochsalz gemengt und mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, entwickeln sie rothe, stechende Dämpfe. Die Chromsäure giebt auch mit Chlorkalium eine krystallisirbare Verbindung.

Ueberchromsäure (Cr_2O_7?) entsteht, wenn eine Lösung von doppeltchromsaurem Kali mit einer mit Salzsäure versetzten Auflösung von Bariumhyperoxyd versetzt wird. Sie ist in Aether mit blauer Farbe löslich; nur ihre Verbindung mit Chinin ist bekannt.

CHLORIDE.

Chromchlorür, $CrCl$, entsteht wenn man über violettes Chromsesquichlorür einen Strom trocknen und reinen Wasserstoffs leitet; weisse, filzige Masse, in Wasser mit blauer Farbe löslich, an der Luft grün werdend; durch Digestion desselben mit dem violetten Sesquichlorür wird dieses in die grüne Modification verwandelt.

Chromsesquichlorür, Cr_2Cl_3, wird durch Erhitzen von Schwefelchrom in Chlorgas gewonnen, ist ein pfirsichblüthrothes krystallinisches Sublimat, wird durch Erhitzen an der Luft zersetzt, löst sich in Wasser mit grüner Farbe. Das aus dem Chromalaun gefällte Chromoxyd bildet mit Salzsäure ein violettes Sesquichlorür.

Chromoxychlorid, Chromhyperchlorid, $CrCl_3 + 2\ CrO_3$; schmilzt man 10 Theile Kochsalz mit 17 Theilen einfach chromsaurem Kali zusammen und übergiesst mit concentrirter Schwefelsäure, so destillirt es über, bildet eine blutrothe Flüssigkeit, ist schwerer als Wasser, entwickelt braungelbe Dämpfe, löst sich in Wasser unter Erhitzung, entzündet absoluten Alkohol; durch eine glühende Röhre geleitet, entwickelt es Chlor und Sauerstoff und setzt krystallisirtes Chromoxyd ab.

Salze.

Schwefelsaures Chromoxyd-Kali, *Chromalaun*, $KO\ .\ SO_3 + Cr_2O_3\ .\ 3\ SO_3 + 24\ HO$, setzt sich aus einer mit Schwefelsäure und Al-

kohol vermischten Lösung von chromsaurem Kali in dunkelpurpurrothen Oktaëdern ab, röthet Lakmus; die wässrige Lösung ist schmutzig violett, wird beim Erhitzen bis 80° grün; die sogleich eingedampfte grüne Lösung hinterlässt einen grünen Syrup, nach längerem Stehen aber wird sie wieder violett und giebt auch wieder Chromalaunkrystalle.

In einigen Fossilien findet sich Chromoxyd an Kieselsäure gebunden, wo es die Stelle der Alaunerde zum Theil vertritt, nämlich im *Miloschin* = $\left.\begin{matrix}3\,Al_2O_3\\3\,Cr_2O_3\end{matrix}\right\}.2\,SiO_3+9\,HO$, *Pyroskleril*, *Wolchonskoit*.

Einfach chromsaures Kali, $KO\,.\,CrO_3$, bildet sich beim Zusammenschmelzen von gemahlnem Chromeisenstein mit Salpeter; das Salz wird durch Wasser ausgezogen und setzt sich beim Verdampfen in gelben, sechsseitigen Säulen ab, die kein Wasser enthalten, beim Erhitzen roth werden, Curcumaepigment bräunen, in Wasser, nicht in Alkohol löslich sind.

Doppelt chromsaures Kali, $KO\,.\,2\,CrO_3$; versetzt man die Lösung des neutralen Salzes mit einer Säure, so setzt sich dieses Salz in schiefen, rechtwinkligen Säulen oder vierseitigen Tafeln ab; es enthält kein Wasser, ist von feuerrother Farbe, schmilzt leicht, verpufft mit Kohle erhitzt schwach, löst sich in Wasser, nicht in Alkohol.

Dreifach chromsaures Kali, $KO\,.\,3CrO_3$, wird durch Digestion von doppeltchromsaurem Kali mit Salpetersäure erhalten; bildet tiefrothe, wasserfreie Krystalle.

Chromsaures Chlorkalium, $KCl\,.\,2CrO_3$, durch Auflösen von doppeltchromsaurem Kali in concentrirter Salzsäure erhalten; krystallisirt in rothen, vierseitigen Prismen, luftbeständig, durch Wasser in Salzsäure und doppeltchromsaures Kali zersetzbar.

Die Ammoniaksalze verhalten sich ähnlich, werden durch Sättigen der Chromsäure mit Ammoniak erhalten.

Neutrales chromsaures Bleioxyd, $PbO\,.\,CrO_3$, als *Rothbleierz*, oder durch Zusammenschmelzen des neutralen Kalisalzes mit Chlorblei dargestellt, krystallisirt in monoklinoëdrischen Prismen, von rother Farbe und sehr starkem Lichtbrechungsvermögen; aus chromsaurem Kali und essigsaurem Bleioxyd gefällt, bildet es ein Pulver (*Chromgelb*), welches durch starkes Glühen zu einem schwarzbräunlichen Pulver zusammensintert; von Kalilauge wird es ohne Farbe aufgelöst.

Basisch chromsaures Bleioxyd, $(PbO)_2\,.\,CrO_3$, wird durch Digestion des neutralen Salzes mit Bleioxyd oder mit Kali oder mit einfach chromsaurem Kali oder durch Eintragen von neutralem chromsaurem Bleioxyd in schmelzen-

den Salpeter erhalten; es ist ein schön zinnoberrothes Pulver (*Chromroth*). Ein anderes basisches Salz findet sich in der Natur als *Melanochroit* = $(PbO)_3 . (CrO_3)_2$ und im *Vauquelinit* = $2(PbO)_3 . (CrO_3)_2 + (CuO)_3 . (CrO_3)_2$.

Durch langes Glühen von neutralem chromsaurem Bleioxyd bildet sich ein basisch chromsaures Bleioxyd mit Chromoxyd; ein dunkelgelbes Pulver ($4PbO . CrO_3 = 2(PbO)_2 . CrO_3 + Cr_2O_3 + 3O$).

Chromsaures Quecksilberoxydul, $Hg_2O . CrO_3$, aus salpetersaurem Quecksilberoxydul und chromsaurem Kali dargestellt, ist ein dunkel pomeranzengelbes Pulver (*Chromroth*).

Chromsaures Silberoxyd, $AgO . CrO_3$, entsteht, wenn man Silber in Chromsäurelösung eintaucht (Runge's Silberprobe), scheidet sich aus heissen sauren Lösungen in rothen Krystallen aus; in Aetzammoniak lösen sich diese beim Erwärmen auf und scheiden beim Erkalten chromsaures Silberoxydammoniak, $AgO . CrO_3 + 2H_3N$, in grossen Krystallen aus.

ZUSAMMENGESETZTE RADICALE.

Wir haben bereits bei der Betrachtung der Metalle im Allgemeinen gesehen, dass unsre künstlichen Eintheilungen der chemischen Stoffe logisch nicht durchzuführen sind, da die Natur fast alle unsere Eintheilungsprincipien Lügen straft. Wir hatten bisher die Radicale der Säuren, so wie die der Basen nur als Elemente kennen gelernt, allein wir führen in dem Folgenden eine Menge Stoffe an, die wir als zusammengesetzt kennen und die sich doch ganz wie Elemente verhalten und mit andern wirklichen Elementen oder zusammengesetzten Körpern grössere Reihen von Verbindungen bilden können, die denen der Metalle oder der Säureradicale vollkommen analog sind. Gerade diese Stoffe, die zum grössten Theil nur Kunstproducte sind, bilden die eigentliche Brücke, auf der wir am sichersten in das Bereich der organischen Chemie übertreten können. Ihre Verbindungen zeigen in ihrer Zusammensetzung so wie in ihren Hauptcharakteren schon ganz das Wesen organischer Stoffe, und wir werden daher, nachdem wir einzelne dieser Radicale und ihre Verbindungen näher kennen gelehrt haben, im Eingange der organischen Chemie ausführlicher auf ihre theoretische Wichtigkeit zurückkommen und dort erst die grosse Mehrzahl und die interessantesten derselben kennen lernen.

Wir haben in dem Folgenden nur der Radicale Cyan, Rhodan, Mellan und Oxalyl Erwähnung gethan, von denen die letztern den Radicalen an Wichtigkeit bei weitem nachstehen, welche im ersten Theile der organischen Chemie unsre Aufmerksamkeit auf sich ziehen werden. Vorläufig möge hier nur erwähnt werden, dass wir dort eine grosse Anzahl zum Theil polymerer Kohlenwasserstoffe kennen lernen werden, welche als Radicale haupt-

sächlich an die Stelle einzelner Atome Wasserstoff in verschiedenen Verbindungen treten können; so denkt man sich z. B. eine sehr grosse Anzahl organischer Säuren so constituirt, dass in ihnen der Wasserstoff der Ameisensäure durch einen der fraglichen Kohlenwasserstoffe ersetzt ist; viele organische, stickstoffhaltige Basen, d. h. die Alkaloide, betrachtet man als Ammoniak, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch eben dieselben Kohlenwasserstoffradicale ersetzt ist, welche zur Bildung der oben berührten Säuren beitrugen. Dieselben Kohlenwasserstoffe bilden endlich auch mit Sauerstoff schwache Basen, die mit Säuren neutrale und saure Salze liefern können und mit Wasser die Gruppe der sogenannten Alkohole bilden. Nur die indifferenten organischen Stoffe hat man bis jetzt noch wenig unter dem Gesichtspunkte bestimmter Radicale betrachten können.

Cyan. C_2N. Cy.

Dieses zusammengesetzte Radical, welches rücksichtlich seiner Verbindungen die grösste Aehnlichkeit mit Elementen wie Chlor, Brom und Iod zeigt, ist ein häufiges Zersetzungsproduct stickstoffhaltiger Körper, wenn diese bei höherer Temperatur mit starken Basen in Berührung kommen. Vorzüglich erzeugt sich das Cyan, wenn thierische (stickstoffhaltige) Kohle mit fixen Alkalien in verschlossenen Gefässen geglüht wird; auch bildet es sich, wenn man Ammoniak oder Stickstoffgas über ein erhitztes Gemenge von Kohle mit kohlensaurem Kali leitet, so wie bei mehreren anderen Processen, wo Stickstoff und Kohlenstoff *in statu nascenti* zusammentreffen und durch ein Alkali zur Verbindung disponirt werden, z. B. beim Erhitzen von kohlensaurem Kali mit überschüssigem Borstickstoff.

Man bereitet das Cyan auf ähnliche Weise wie den Sauerstoff, durch Erhitzen von Cyanquecksilber.

Das freie Cyan ist ein coërcibles Gas, erstarrt bei sehr tiefen Temperaturen zu farblosen klaren Krystallen, welche jedoch schon bei — 84° schmelzen. Spec. Gewicht = 1,8064, farblos, von stechendem, widrigem Geruche, irrespirabel, wird vom Wasser, leichter noch vom Alkohol absorbirt, röthet Lakmus vorübergehend, lässt sich an der Luft entzünden und verbrennt mit rother Flamme; mit Sauerstoffgas gemengt und entzündet, explodirt es heftig. Die wässrige Lösung des Cyans zersetzt sich allmählich in Ammoniak, Kohlensäure, Kleesäure, Cyansäure, Harnstoff und eine

braune Materie = C_4HN_2O (C_4N_2 + HO), die sich in Essigsäure und Alkalien löst und mit Metalloxyden unlösliche Verbindungen eingeht.

Aus der ammoniakalischen Lösung scheidet sich ein ähnlicher brauner Körper Azulmsäure ($C_3H_2N_2O_2$) aus, welcher mit Salpetersäure Paracyansäure C_8N_4O bildet.

Paracyan ist ein dem Cyan polymerer Körper (C_8N_4) von schwarzer Farbe, welcher theils bei der Behandlung des durch Erhitzen des Cyansilbers erhaltenen Paracyansilbers mit Salpetersäure, oder aus einer mit Chlorgas impraegnirten Lösung von Cyankalium, theils bei der freiwilligen Zersetzung der Blausäure sich ausscheidet; es ist in concentrirter Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure löslich, so wie auch in Alkalien; die Lösungen sind braun gefärbt. In Wasserstoffgas geglüht, verwandelt sich das Paracyan in Blausäure und Ammoniak; in Chlorgas in Chlorcyan.

OXYDE.

Cyansäure, C_2NO + Aq. Dieser Körper bildet sich sehr häufig bei Zersetzung stickstoffhaltiger Materien, so wie auch beim Zusammenbringen von Cyan mit Alkalien, oder Erhitzen von Cyanverbindungen mit sauerstoffreichen Körpern, so auch beim Erhitzen von Borstickstoff mit trocknem kohlensaurem Kali.

Ohne Wasser und ohne Base kann diese Säure nicht bestehen; man gewinnt sie als Hydrat, wenn man Cyansäure in einer Retorte gelind erwärmt und die Dämpfe in einer unter 0° abgekühlten Vorlage auffängt.

Die Cyansäure bildet eine farblose Flüssigkeit, von äusserst stechendem, durchdringendem Geruche, bewirkt auf der Haut Blasen und Geschwüre, verflüchtigt sich sehr leicht, kann unzersetzt nur unter 0° bestehen, röthet Lakmus, zerlegt sich bald nach ihrer Darstellung in *unlösliche Cyanursäure*, *Cyamelid*, C_2HNO_2, in Berührung mit Wasser aber unter Aufnahme von 3 At. desselben in doppelt kohlensaures Ammoniak: $C_2NO + 3\,HO = H_3N + 2\,CO_2$.

Merkwürdig ist, dass diese so leicht zersetzbare Säure sich mit wasserfreier Salzsäure vereinigen lässt, wenn trocknes Chlorwasserstoffgas über cyansaures Kali geleitet wird; die Verbindung, HCl + HO . CyO, bildet eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche durch Wasser in Kohlensäure und Salmiak zerlegt wird.

Die unlösliche Cyanursäure, Cyamelid, ist ein weisser, porzellanartiger Körper, der in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist und weder Lakmus röthet, noch sich mit Basen verbindet. Trocken destillirt verwandelt er sich wieder in Cyansäurehydrat.

Die cyansauren Salze sind im Wasser unlöslich, ausser den cyansauren Alkalien; letztere werden beim Kochen unter Ammoniakentwicklung in kohlensaure Salze verwandelt.

Aus den Salzen kann die Cyansäure nicht unzersetzt durch Säuren ausgeschieden werden, es bildet sich stets ein Ammoniaksalz, während Kohlensäure mit eigenthümlich stechendem Geruch entweicht; durch doppelte und einfache Wahlverwandschaft lässt sich die Säure jedoch leicht von einer Base auf die andere übertragen.

Am besten erhält man die cyansauren Salze aus dem cyansauren Kali; dieses wird am vortheilhaftesten bereitet, wenn man 2 Theile trocknes Blutlaugensalz mit 1 Theil trocknem Braunstein mengt, das Gemenge in ein Häufchen formt und dessen Spitze mit einer glühenden Kohle berührt; die Masse verglimmt alsdann nach ihrer Basis zu allmählich; der Verbrennungsrückstand ist: Manganoxydoxydul, kohlensaures Kali und cyansaures Kali; auch erhält man es leicht, wenn in schmelzendes Cyankalium so lange Mennige eingetragen wird, als diese noch reducirt wird; aus dem gepulverten Glühungsrückstande wird es mit Alkohol ausgezogen; aus der Lösung krystallisirt es in kleinen, farblosen Blättchen.

Aus der Lösung des cyansauren Kalis werden durch Blei- oder Silberoxydsalze cyansaures Blei- oder Silberoxyd in Form weisser Pulver niedergeschlagen; aus diesen Salzen erhält man durch Uebertragung der Säure an Ammoniak (mittelst salzsauren oder schwefelsauren Ammoniaks) den **künstlichen Harnstoff.**

Das ursprünglich sich bildende cyansaure Ammoniak setzt sich bei allmählichem Verdunsten der Lösung in Harnstoff um, $H_4NO \cdot C_2NO = C_2H_4N_2O_2$. (S. unter Harnstoff).

Cyanursäure, $C_6HN_3O_4 \cdot 2HO$. Diese Säure entsteht bei der trocknen Destillation der Harnsäure, bei der Zersetzung des festen Chlorcyans mit Wasser, durch Zersetzung löslicher cyansaurer Salze mit verdünnten Säuren, so wie bei mehrern andern Zersetzungen stickstoffhaltiger Körper. Man erhält sie, wenn man Harnstoff schmilzt, bis er sich unter Ammoniakentwicklung in eine weisse trockne Masse verwandelt hat, oder wenn man salzsauren Harnstoff bis 145° erhitzt.

Drei Aequivalente Harnstoff geben drei Aequivalente Ammoniak aus und hinterlassen ein Aequivalent Cyanursäure ($C_6H_{12}N_6O_6 = 3H_3N + C_6H_3N_3O_6$).

Die Cyanursäure ist wasserfrei ein weisses Pulver oder bildet mit 4 Atomen Wasser schiefe rhombische Säulchen, ohne Farbe und Geruch,

von geringem Geschmack, löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser; von concentrirten Mineralsäuren wird sie ohne Zersetzung aufgelöst; sie röthet Lakmus nur schwach; verwandelt sich beim Erhitzen in Cyansäurehydrat. Die cyanursauren Salze werden durch stärkere Säuren zersetzt, indem sich die Cyanursäure unverändert ausscheidet.

Die Cyanursäure ist nach Liebig der Cyansäure polymer $= C_6N_3O_3 + H_3O_3$, und verhält sich rücksichtlich ihrer Verbindungsverhältnisse gleich der Phosphorsäure, indem sie sich mit 1, 2 und 3 Atomen Basis verbinden kann; die Wasseratome können also ganz oder theilweise durch Basenatome ersetzt werden; sie würde dann zu den dreibasischen Säuren gehören.

Wöhler betrachtet die Cyanursäure als eine Cyansäure, gepaart mit Urenoxyd, einem hypothetischen Körper, den Berzelius im Harnstoff mit Ammoniak verbunden annahm; nämlich 2 At. Cyansäure $= C_4N_2O_2$ + 1 At. Urenoxyd $= C_2HNO_2$ ist $= C_6HN_3O_4$.

Knallsäure lässt sich im isolirten Zustande nicht darstellen; in ihren Salzen hat sie dieselbe procentische Zusammensetzung wie die Cyansäure. Sie bildet sich beim Erwärmen von salpetersaurem Silberoxyd oder Quecksilberoxydul mit überschüssiger Salpetersäure und Alkohol.

Die durch Einwirkung der Salpetersäure auf den Alkohol entstandene salpetrige Säure zerlegt sich bei Gegenwart jener Salze mit dem Alkohol in Knallsäure und Wasser, $N_2O_6 + C_4H_6O_2 = C_4N_2O_2 + 6\,HO$. Nimmt man mit Liebig die atomistische Zusammensetzung der Knallsäure $= C_4N_2O_2$ an, so kann sie sich mit 2 At. Basis verbinden — entweder mit 2 At. eines leicht reducirbaren Metalloxyds oder mit 1 At. eines solchen und 1 At. eines schwer reducirbaren.

Nur durch einfache oder doppelte Wahlverwandtschaft lässt sich die Knallsäure auf andere Basen übertragen. Versetzt man ein knallsaures Salz mit einer stärkern Säure, so entwickeln sich ausser Blausäure noch wenig untersuchte Producte. Alle knallsauren Salze zeichnen sich durch die Heftigkeit aus, mit welcher sie beim geringsten Stosse, Reiben und Erhitzen explodiren; alle enthalten aber noch Quecksilber oder Silber, so dass z. B. bei der Bildung des Kalisalzes durch doppelte Wahlverwandtschaft nur die Hälfte des edeln Metalls von der Knallsäure abgeschieden wird. Nur durch Zink wird aus dem Quecksilbersalze alles Quecksilber ausgefällt, so dass sich knallsaures Zinkoxyd bildet; aus diesem letztern lässt sich aber wiederum nur die Hälfte des Zinks abscheiden; so dass eigentlich alle knallsauren Salze entweder quecksilberknallsaure, silberknallsaure oder zinkknallsaure Verbindungen sind.

Knallsaures Quecksilberoxydul, $C_4N_2O_2 + 2\,Hg_2O$, wird erhalten, wenn man 1 Theil Quecksilber in 12 Theilen Salpetersäure von 1,36 spec. Gewicht auflöst, und dann mit 11 Theilen Weingeist (80%) erwärmt; nachdem die Flüssigkeit selbst nach der Entfernung vom Wasserbade einige

Zeit zu Kochen fortgefahren und sich etwas metallisches Quecksilber niedergeschlagen hat: scheidet sich das Salz in weissen, seidenartigen Nadeln aus; dieses löst sich in kochendem Wasser, scheidet sich aber beim Erkalten wieder krystallinisch aus; es explodirt beim Erhitzen oder der geringsten Berührung auf das Heftigste.

Knallsaures Silberoxyd, $C_4N_2O_2 + 2\ AgO$, wird aus 1 Th. Silber, 10 Th. Salpetersäure und 20 Th. Alkohol, wie das Quecksilbersalz dargestellt; es krystallisirt in feinen, seidenglänzenden Nadeln, ist in heissem Wasser leichter als in kaltem löslich; explodirt noch leichter als das vorhergehende Salz.

Da die hier angenommene Polymerie der Knallsäure und Cyansäure die Explodirbarkeit der knallsauren Salze, sowie die stete Gegenwart des Silbers oder Quecksilbers in andern knallsauren Salzen nicht erklärt, so nimmt Berzelius in den cyansauren Salzen ein Stickstoffmetall an, zumal da solche Stickstoffmetalle jetzt nicht mehr zu den unbekannten Körpern gehören und denkt sich z. B. die Constitution des knallsauren Kalis $= AgN + KO\ .\ C_4NO_3$.

Verbindungen des Cyans mit Wasserstoff und andern Elementen.

Cyanwasserstoffsäure, *Blausäure*, HC_2N, HCy, bildet sich bei der Behandlung der Kerne, Blätter und Blüthen vieler Drupaceen mit Wasser, bei der trocknen Destillation einiger stickstoffhaltigen Substanzen, beim Erhitzen von ameisensaurem Ammoniak ($H_3N + C_2HO_3 = 3\ HO + C_2HN$).

Wasserfreie Blausäure wird erhalten, indem man über in einer Glasröhre befindliches Cyanquecksilber trocknes Salzsäure- oder Schwefelwasserstoffgas leitet, oder wenn 10 Th. Blutlaugensalz mit 7 Th. Schwefelsäure und 14 Th. Wasser in einer Retorte erhitzt, die entwickelten Dämpfe durch Chlorcalcium geleitet und dann in eine stark (durch Eis und Kochsalz) abgekühlte Vorlage übergeführt werden, wo sich die Säure sogleich krystallisirt abscheidet. Sie bildet eine klare, farblose Flüssigkeit, spec. Gewicht bei $+ 7^0 = 0{,}7058$, gefriert bei $- 15^0$ und siedet bei $26{,}5^0$, verdunstet bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Kälteentwicklung, von bittermandelartigem Geruche und brennendem, hintennach kratzendem Geschmacke, äusserst giftig, lässt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mengen, röthet Lakmus nur schwach; zersetzt sich am Lichte sehr leicht unter Absatz einer braunen, stickstoffhaltigen Substanz

und Ammoniakentwicklung; durch Behandlung mit mässig verdünnten Mineralsäuren wird sie in Ameisensäure und Ammoniak zersetzt; mit Chlorgas behandelt giebt sie Salzsäure und Cyanchlorid. Die wasserfreie Säure geht krystallinische, flüchtige Verbindungen ein mit Titanchlorid, $TiCl_2 +$ HCy, Zinnchlorid und Antimonchlorid ($SbCl_5 + 3$ HCy). Mit Eisenchlorid bildet sie einen in rothbraunen, glänzenden Schuppen krystallisirenden Körper, $Fe_2Cl_3 + 2$ HCy, welcher an der Luft zerfliesst und im Wasser, wie beim Erhitzen sich zersetzt.

Im **wasserhaltigen** Zustande wird die Blausäure vorzüglich zu medicinischem Behufe dargestellt, theils aus einer Lösung von Cyanquecksilber und Schwefelwasserstoff, theils durch Zersetzung von Blutlaugensalz mit Schwefelsäure, Phosphorsäure u. dergl., jedoch so, dass das Praeparat einen bestimmten Gehalt an Blausäure hat.

Nach den meisten Pharmakopoeen muss in der wässrigen Blausäure ungefähr $1/40$ oder 2,5 % wasserfreier Säure enthalten sein. Den Gehalt der medicinischen Blausäure an wasserfreier Säure ermittelt man durch Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd (134 Th. bei 120° getrocknetes Cyansilber entsprechen 27 Th. Blausäure) oder durch Vermischen mit überschüssigem Kali und wenig Kochsalz und Versetzen mit einer titrirten neutralen Silberlösung, bis der Niederschlag nicht mehr verschwindet (108 Th. Silber = 54 Th. Säure).

Die verdünnte Blausäure zersetzt sich eben so leicht allmählich, vorzüglich am Lichte, wie die wasserfreie; Gegenwart von Alkohol oder etwas freier Mineralsäure soll die Zersetzbarkeit etwas verringern; besonders soll sie aber durch eine geringe Beimengung von Ameisensäure haltbar werden.

Wie die Wasserstoffsäuren anorganischer Elemente bildet auch die Cyanwasserstoffsäure, mit basischen Oxyden zusammengebracht, Wasser und Cyanmetalle. Die Verbindungen des Cyans mit den Metallen der Alkalien werden durch Glühen nicht zersetzt, verwandeln sich aber beim Erhitzen an der Luft oder mit sauerstoffreichen Oxyden geglüht in cyansaure Salze; im Wasser sind sie löslich und bräunen Curcumaepapier; mit verdünnten Säuren versetzt entwickeln sie Blausäure, selbst in Berührung mit Kohlensäure, daher sie schon an der Luft nach Blausäure riechen; bei ihrer Vereinigung mit andern Cyanmetallen verlieren sie diese Eigenschaften; beim Erhitzen mit überschüssigem Alkali entwickeln sie Ammoniak und verwandeln sich in ameisensaure Salze. Die Verbindungen des Cyans mit den edlen Metallen verlieren beim Glühen das Cyan, die mit den unedlen schweren Metallen werden durch Glühen unter Stickstoffentwicklung in Kohlenstoffmetalle verwandelt; beide Arten von Verbindungen sind in Wasser unlöslich, durch verdünnte Sauerstoffsäuren werden sie nicht zersetzt; mit concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure digerirt ent-

wickeln sie Blausäure; mit überschüssiger Säure oder Alkalilauge gekocht, wird das Metall oxydirt und neben Ameisensäure Ammoniak gebildet.

Die Blausäure sowohl, als die Cyanmetalle werden aus ihren Lösungen durch *salpetersaures Silberoxyd* weiss gefällt; der Niederschlag ist in verdünnter Salpetersäure unlöslich, wird aber von Aetzammoniak leicht aufgelöst, sowie auch von einer Lösung von Cyankalium.

Essigsaures Bleioxyd bewirkt aus den Lösungen der Cyanmetalle einen weissen, in verdünnter Salpetersäure unlöslichen Niederschlag; durch Barytsalze wird keine Fällung hervorgebracht.

Salpetersaures Quecksilberoxydul wird von Blausäure unter Abscheidung metallischen Quecksilbers in Quecksilbercyanid verwandelt.

Wird zu einer blausäurehaltigen Flüssigkeit *schwefelsaures Kupferoxyd* gesetzt, so entsteht kein Niederschlag; fügt man darauf aber noch ein Alkali hinzu, so entsteht ein Niederschlag, der von Salzsäure unvollständig gelöst wird; ein weisser Körper, Kupfercyanür, bleibt zurück.

Wird Blausäure oder ein blausaures Alkali mit *schwefelsaurem Eisenoxydoxydul* und etwas Alkali versetzt, so entsteht ein blaugrünlicher Niederschlag, welcher in Salzsäure sich zum Theil auflöst und ein dunkelblaues Pulver, Eisencyanürcyanid, hinterlässt.

Die Cyanmetalle können sich auch unter einander verbinden und bilden die sogenannten Doppelcyanüre. Sämmtliche unlösliche Cyanmetalle gehen mit den Alkalicyaniden lösliche Verbindungen ein, die meistens krystallisirbar und den einfachen Cyanmetallen nicht unähnlich sind. Aus diesen Doppelverbindungen können durch Zusatz eines Metallsalzes andre unlösliche Doppelverbindungen gefällt werden.

$2KCy + FeCy$ und $2PbO . \bar{A} = 2KO . \bar{A}$ und $2PbCy + FeCy$.

Die löslichen Doppelcyanüre werden auf Zusatz von Alkalien nicht verändert; Säuren zersetzen das Alkalicyanmetall nnd schlagen das negative Cyanmetall nieder. ($KCy . AgCy + SO_3 + HO = KO . SO_3 + HCy + AgCy$).

Einige unlösliche Cyanmetalle, z B. Eisencyanür = $FeCy$, Eisencyanid = Fe_2Cy_3 und Kobaltcyanid = Co_2Cy_3, haben die Eigenschaft, mit Cyanwasserstoffsäure verbunden, eigenthümliche Säuren zu geben, welche mehr oder weniger leicht krystallisirbar sind, sich leicht in Wasser auflösen, stark sauer schmecken (ohne eben sehr giftig zu sein), Lakmus bleibend röthen, und kohlensaure Salze unter Aufbrausen zersetzen; zu diesen sie von der Blausäure völlig unterscheidenden Eigenschaften kommt noch, dass die in ihnen enthaltenen Metalle weder von Schwefelwasserstoff, noch Schwefellebern, noch Alkalien praecipitirt werden.

Cyankalium, *Kaliumcyanid*, KCy. Das Cyangas kann sich mit Kalium unter Feuererscheinung verbinden gleich den Verbrennungsunterhaltern. Gewöhnlich bildet sich das Cyankalium beim Glühen stickstoff-

haltiger, organischer Substanzen mit kohlensaurem Kali; man bereitet es, wenn man wohlgetrocknetes, gewöhnliches Blutlaugensalz, Kaliumeisencyanür, in einem eisernen Gefässe oder Tiegel bis zur Rothglühhitze bringt, wobei sich unter Entwicklung von Stickstoff Kohlenstoffeisen und Cyankalium bilden ($FeCy . 2 KCy = FeC_2 + N + 2 KCy$); die schwarze Masse laugt man mit kochendem Weingeist aus, welcher beim Erkalten das Cyankalium in Krystallen wieder abgiebt; besser noch wird es dargestellt, wenn man Blausäuredämpfe in eine Auflösung von Kali in Alkohol leitet, das Cyankalium scheidet sich hier sogleich aus; mit cyansaurem Kali gemengt erhält man es, wenn man 8 Th. wasserfreies Blutlaugensalz mit 3 Th. wasserfreiem, kohlensaurem Kali und etwas Kohle zusammenschmilzt ($K_4Cy_4 + Fe_2Cy_2 + K_2O_2 + 2 CO_2 = 5 KCy + KO . CyO + 2 Fe + 2 CO_2$). Es wird endlich auch erhalten, indem mit kohlensaurem Kali impraegnirte Kohle in einem Strome von Stickstoff geglüht wird.

Das Cyankalium krystallisirt in farblosen Würfeln oder Oktaëdern, schmilzt leicht, und ist in der Glühhitze unzersetzbar; an der Luft geglüht verwandelt es sich in cyansaures Kali, es ist in feuchter Luft zerfliesslich. Im feurigflüssigen Zustande ist dieser Körper eines der kräftigsten Reductionsmittel, z. B. für Eisenoxyd, Kupferoxyd und dergl. Beim Kochen der wässrigen Lösung verwandelt es sich in ameisensaures Kali und Ammoniak. Der Gehalt des käuflichen Salzes an Cyankalium kann wie die Blausäure oder durch Versetzen mit einer titrirten Iodlösung bestimmt werden. ($2 I + KCy = KI + ICy$).

Cyannickel, NiCy, fällt beim Vermischen eines Nickeloxydulsalzes mit Blausäure nieder; blass apfelgrün, enthält auf 2 At. Salz 3 At. Wasser, welche erst über + 180° ausgetrieben werden können; wasserfrei ist es hellbraun; mit andern Cyanmetallen giebt es Nickelcyanürmetalle, z. B. $KCy + NiCy + HO$, welches in honiggelben, rhombischen Säulen krystallisirt.

Cyanzink, *Zinkcyanid*, ZnCy; versetzt man Blausäure mit einer Lösung von essigsaurem Zinkoxyd, oder Cyanammonium mit schwefelsaurem Zinkoxyd, so scheidet es sich in Form eines weissen Niederschlags aus; in Wasser und Weingeist völlig unlöslich, leicht löslich in Ammoniak; mit andern Cyanmetallen bildet es Doppelcyanüre, z. B. $KCy + ZnCy$, welches in farblosen Oktaëdern krystallisirt.

Cyankadmium, CdCy, durch Auflösen von Kadmiumoxydhydrat in Blausäure, schwer krystallisirbar; bildet mit andern Cyanmetallen Doppelcyanüre, z. B. mit Cyankalium $= KCy + CdCy$, welches in farblosen, glänzenden Oktaëdern krystallisirt.

Cyanquecksilber, *Quecksilbercyanid*, HgCy, wird durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Blausäure bereitet, oder durch viertelstündiges Kochen einer Lösung von 2 Theilen Kaliumeisencyanür in 15 Theilen Wasser mit 3 Theilen trocknem schwefelsaurem Quecksilberoxyd: 2 KCy + FeCy und 2 HgO . SO_3 = FeCy + 2 KO . SO_3 + 2 HgCy; beim Erkalten der heiss filtrirten Flüssigkeit scheidet sich das Cyanquecksilber in farblosen, vier- und sechsseitigen Säulen aus; dasselbe ist wasserfrei, luftbeständig, in Wasser und Weingeist löslich. Es ist sehr geneigt mit Chloriden, Bromiden und Iodiden und selbst Sauerstoffsalzen Verbindungen einzugehen, z. B. 2 KO . CrO_3 + 3 HgCy.

Kocht man eine Lösung von Cyanquecksilber mit überschüssigem Quecksilberoxyd, so bildet sich Oxycyanid = HgCy + HgO, welches in kleinen Nadeln krystallisirt, in Wasser leicht löslich ist und alkalische Reaction auf Pflanzenfarben zeigt.

Quecksilbercyanür, Hg_2Cy, existirt nicht.

Kupfercyanür, Cu_2Cy, durch Uebergiessen von gefälltem Kupferoxydul mit Blausäure dargestellt, ist ein weisses unlösliches Pulver.

Kupfercyanürcyanid, Cu_2Cy . CuCy, auf gleiche Weise aus dem Oxydhydrat gewonnen, bildet unlösliche grüne Krystallkörner.

Kupfercyanid, CuCy, wird in glänzenden Prismen von prächtigem Farbenspiel erhalten, wenn Bleikupfercyanür mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen wird.

Cyansilber, *Silbercyanid*, AgCy, ist ein blendend weisser, käsiger Niederschlag, wird durch Wasserstoffsäuren zersetzt, löst sich leicht in Ammoniak, salpetersaurem Silberoxyd und in alkalischen Cyanmetallen. Beim Erhitzen in einer Retorte schmilzt es, schwärzt sich, fängt mit einem Mal stark zu glühen an, und verwandelt sich unter heftiger Gasentwicklung in das hellgraue, poröse *Paracyansilber*.

Cyanpalladium, *Palladiumcyanür*, PdCy, wird durch Praecipitation eines Palladiumoxydulsalzes mit Blausäure oder einem löslichen Cyanmetalle erhalten; ist hell rehfarben, unlöslich in Wasser, löst sich in Ammoniak, salpetersaurem Palladiumoxydul und alkalischen Cyanmetallen, damit Doppelverbindungen bildend.

Cyangold, *Goldcyanid*, $AuCy_3$, erhält man mit Cyankalium verbunden durch Eintragen von Goldchlorid in heisse concentrirte Cyankaliumlösung, aus welcher beim Erkalten farblose Tafeln krystallisiren. Durch Verdampfen des Goldcyankaliums mit Kieselflusssäure entsteht freies Gold-

15

cyanid, welches mit Weingeist ausgezogen und in farblosen Blättern erhalten werden kann.

Goldcyanür, AuCy, durch Abdampfen der vorigen Verbindung mit Salzsäure erhalten, ist ein krystallinisches citronengelbes Pulver.

Mit Platin vereinigt sich Cyan in mehrern Verhältnissen; Platincyanür, PtCy, bildet sich in der Verbindung mit Cyankalium beim Erhitzen von Ferrocyankalium mit Platin, lange Nadeln, dichroistisch mit Gelb und Blau. Aus dieser Verbindung lassen sich zahlreiche Doppelcyanüre mit schweren Metallen darstellen.

Platinsesquicyanür, Pt_2Cy_3, und Platincyanid, $PtCy_2$, sind isolirt nicht bekannt, bilden aber mit andern Cyaniden, besonders mit den Alkalimetallen, ausgezeichnete Salze, z. B. das Kaliumplatinsesquicyanür von Knop und das Cyanplatinmagnesium von Quadrat.

Cyaneisen, Eisencyanür, FeCy, ist in reinem, freiem Zustande noch nicht vollkommen untersucht; um so bekannter sind seine Verbindungen mit andern Cyanmetallen.

Da das Eisencyanür, auf verschiedene Weise (durch Fällen eines Eisenoxydulsalzes mit Cyankalium, durch Glühen von Ammoniumeisencyanür, durch Digestion von Eisencyanürcyanid mit Schwefelwasserstoffwasser) dargestellt, ganz verschiedene Eigenschaften zeigt, so ist man darüber noch nicht im Klaren, welches von diesen Praeparaten das dem Oxydul entsprechende Eisencyanür sei. Das Eisencyanid, Fe_2Cy_3, ist im freien Zustande völlig unbekannt, geht aber eine Menge Verbindungen mit andern Cyanmetallen ein.

Eisencyanürcyanid. Das Eisencyanür verbindet sich mit dem Cyanid selbst in mehrfachen Verhältnissen.

Das Eisencyanürcyanid von Pelouze, $FeCy + Fe_2Cy_3$, dem gewöhnlichen Oxydoxydul analog, wird erhalten, wenn man in eine kochende Lösung von Kaliumeisencyanür Chlorgas leitet; das sich hierbei ausscheidende grüne Pulver wird mit Salzsäure ausgekocht, dann ausgesüsst und gewaschen; es ist von grüner Farbe, wird bei 180° tief dunkelblau, indem es Wasser, Cyan und etwas Blausäure abgiebt.

Berlinerblau, *Pariserblau*, $3\,FeCy + 2\,Fe_2Cy_3 + ?\,Aq.$, bildet sich beim Fällen eines Eisenoxydsalzes oder des Eisenchlorids mit einem löslichen Eisencyanürmetalle; es wird im Grossen am besten auf folgende Weise bereitet: 6 Theile Eisenvitriol und 6 Theile gewöhnliches Blutlaugensalz werden in Wasser gelöst, mit 1 Theil concentrirter Schwefelsäure und 14 Theilen rauchender Salzsäure gemischt und wohl geschüttelt; nach einiger Zeit setzt man dieser Mischung eine Lösung von Chlorkalk in Wasser zu, und wäscht nach einigen Stunden den Niederschlag sorgfältig aus; auch kann man den Niederschlag in Salpetersäure auskochen.

Dieses Praeparat ist tief dunkelblau, unlöslich in Wasser und Säuren, ausser in Oxalsäure, von welcher es zu einem schön blauen Syrup aufgelöst wird; wird es bei hoher Temperatur getrocknet, so bildet es eine kupferrothe Masse von blauem Strich; beim Erhitzen giebt es Wasser, blausaures und kohlensaures Ammoniak aus, zurück bleibt Kohlenstoffeisen; durch starkes Glühen an der Luft verglimmt es zu Eisenoxyd; am Sonnenlichte wird es allmählich weiss, im Dunkeln wieder blau; so wird es auch durch Schwefelwasserstoff entfärbt, an der Luft aber wieder blau; durch concentrirte Mineralsäuren wird es zersetzt; durch ätzende Alkalien wird ein alkalisches Eisencyanürmetall gebildet und Eisenoxyd ausgeschieden.

Turnbull's Blau, Ferridcyaneisen, $3\,FeCy + Fe_2Cy_3$, wird durch Fällen eines Eisenoxydulsalzes mit Kaliumeisencyanid erhalten; dieser Körper ist etwas heller blau als die vorhergehende Verbindung; es unterscheidet sich von dieser auch noch dadurch, dass es beim Kochen mit Kaliumeisencyanür sich in Kaliumeisencyanid und eine Verbindung von Eisencyanür mit Kaliumeisencyanür zerlegt.

Eisencyanürblausäure, *Wasserstoffeisencyanür*, *Ferrocyanwasserstoffsäure*, $2\,HCy + FeCy$; frischgefälltes Kupfer- oder Bleieisencyanür wird mit einem Ueberschusse von Schwefelwasserstoff zusammengebracht, die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Schwefelmetalle abfiltrirt und im Vacuo über Schwefelsäure verdunstet, oder besser noch durch ein wenig Aether aus der wässrigen Lösung gefällt.

Diese Säure bildet feine, weisse Schuppen, löst sich in Wasser und Alkohol, wird an der Luft blau, röthet Lakmus, scheidet beim Kochen ein weisses Pulver aus; sie vereinigt sich mit Basen und bildet dann die

Doppelcyanüre vom Eisen, *Ferrocyanüre*, *eisenblausaure Salze*. In diesen Verbindungen verhält sich das Cyan des Eisens zu dem des andern Metalls = 1 : 2. Durch Glühen werden sie sämmtlich zersetzt; es bildet sich immer Kohlenstoffeisen, während das andre Cyanmetall je nach seiner Natur, wie oben angegeben, zersetzt wird oder unzersetzt bleibt. In Wasser löslich sind nur die Verbindungen des Eisencyanürs mit den alkalischen Cyanmetallen; diese können auch wasserfrei dargestellt werden, während die unlöslichen Doppelcyanüre sich nicht ohne theilweise Zerlegung entwässern lassen.

Die in Wasser unlöslichen Doppelcyanüre des Eisens sind in keiner Säure ohne Zersetzung auflöslich; um sie qualitativ zu untersuchen, müssen sie durch Digestion mit einer Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron in lösliches Kalium- oder Natriumeisencyanür und ein ungelöst bleibendes kohlensaures

Salz verwandelt werden ($2 PbCy . FeCy + 2 KO . CO_2 = 2 KCy . FeCy + 2 PbO . CO_2$); hierauf untersucht man das kohlensaure Salz für sich; das lösliche Eisencyanürmetall erkennt man aber daran, dass es mit *salpetersaurem Silberoxyd* und *essigsaurem Bleioxyd* weisse, in Säuren unlösliche Niederschläge giebt, mit *Eisenoxydsalzen* aber eine tief dunkelblaue, mit *Kupferoxydsalzen* eine rothbraune Fällung liefert. Mit Eisenoxydulsalzen geben die Eisencyanürmetalle einen weissen Niederschlag, dessen Zusammensetzung $= KCy + 2 FeCy$ ist. Diese Eisencyanürmetalle kommen übrigens auch in einer Modification vor, die grünliche, nicht krystallisirbare Salze giebt. Um das Eisen in ihnen nachzuweisen, muss man, da es durch die gewöhnlichen Reagentien nicht fällbar ist, zu einer vollkommenen Zerstörung der Verbindung mittelst rauchender Salpetersäure oder Königswasser seine Zuflucht nehmen; das salpetersaure Eisenoxyd oder Eisenchlorid ist dann sehr leicht in der Lösung aufzufinden.

Kaliumeisencyanür, *Cyaneisenkalium*, *Ferrocyankalium*, *gelbes Blutlaugensalz*, $2 KCy + FeCy$, wird im Grossen durch Glühen stickstoffhaltiger Substanzen oder thierischer Kohle mit 2 bis 3 Theilen kohlensaurem Kali in eisernen Gefässen, Auslaugen mit heissem Wasser und Abdampfen erhalten.

Bei diesem Processe wird der Stickstoff durch das reducirte Kalium disponirt, sich mit dem Kohlenstoff zu Cyan zu vereinigen und als solches mit dem Kalium zu verbinden; die beim Auflösen des Cyankaliums frei werdende Blausäure verbindet sich unter Wasserstoffentwicklung mit dem aus der organischen Substanz (Blut) oder dem eisernen Gefässe gebildeten, an Kohlenstoff (oder Schwefel) gebundenen Eisen zu Eisencyanür, welches sich dann mit dem unzersetzten Cyankalium vereinigt. Man setzt auch wohl zu der aus dem Glühungsrückstand erhaltenen Lauge eine Lösung verwitterten Eisenvitriols und fällt so Berlinerblau.

Aus dem Berlinerblau erhält man meist im Kleinen durch Kochen mit kohlensaurem Kali, Filtriren, Abdampfen und Krystallisiren das reinste Blutlaugensalz.

Das Kaliumeisencyanür krystallisirt mit 3 At. Wasser in quadratischen Säulen oder Tafeln, ist rein citronengelb, als Pulver dagegen weiss, schmeckt bitterlich süsslich, verliert bei 100° sein Wasser, löst sich leicht in Wasser, woraus es durch Alkohol in glänzenden, gelblichen Blättchen gefällt wird; es ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben, geht noch mit andern Eisencyanüren Verbindungen ein.

Schwefelsäure giebt aus der Lösung des Kaliumeisencyanür einen weissen Niederschlag $= KCy + 2 FeCy$; derselbe oxydirt sich an der Luft schnell und wird blau.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Kaliumeisencyanür wird eine eigenthümliche Classe von Verbindungen erzeugt, die man Nitroprusside genannt hat. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Blutlaugensalz entweicht Cyan, Stickstoff und etwas Kohlensäure; ausserdem bildet sich Oxamid, Kaliumeisencyanid und die Säure der Nitroprusside. Diese Salze sind, namentlich die der Alkalien, alkalischen Erden und des Bleioxyds, tief roth oder rubinroth gefärbt; leicht löslich in Wasser mit rother Farbe. Die Verbindungen mit den schweren Metallen ausser Blei sind unlöslich.

Die *Nitroeisenblausäure* ist eine dunkelrothe, stark saure, sich leicht zersetzende Flüssigkeit. *Natriumnitroprussid*, $Na_2Fe_2Cy_5NO + 4HO$, wird erhalten, indem man die durch Einwirkung von Salpetersäure auf Blutlaugensalz erhaltene Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron zum Sieden erhitzt und die filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation verdunstet; durch Umkrystallisiren wird dieses Salz vom salpetersauren Kali und Natron getrennt. Es krystallisirt in rubinrothen Prismen und ist sehr leicht löslich in Wasser. Die Lösung giebt im Sonnenlicht Stickoxyd und Berlinerblau. Die Lösung dieses, sowie der übrigen löslichen Nitroprusside giebt mit geringen Mengen von Schwefellebern eine prächtige Purpurfarbe.

Natriumeisencyanür, $2NaCy + FeCy + 12HO$, wird unter denselben Bedingungen wie das Kalisalz erhalten, krystallisirt in blassgelben rhombischen Säulen, leichter löslich in Wasser, verwittert an der Luft zu einem weissen Pulver.

Ammoniumeisencyanür, *Ferrocyanammonium, eisenblausaures Ammoniak*, $2H_4NCy + FeCy$, wird durch Digestion von Bleieisencyanür mit kohlensaurem Ammoniak erhalten. Seine Krystalle, welche 3 At. Wasser enthalten, sind dem krystallisirten Kaliumeisencyanür isomorph; es ist von gelblich weisser Farbe, luftbeständig, löst sich in kaltem Wasser, nicht in Alkohol; wird durch Kochen seiner wässrigen Lösung in Cyanammonium und Eisencyanür zerlegt; es bildet mit Salmiak ein in grossen, gelben Krystallen erscheinendes Doppelsalz $= 2H_4NCy . FeCy + H_4NCl + 3HO$.

Bariumeisencyanür, $2BaCy + FeCy + 6HO$, krystallisirt in gelben rhombischen Prismen, ist in Wasser schwer löslich.

Kupfereisencyanür, $2CuCy + FeCy$, entsteht durch Fällung eines Kupferoxydsalzes mit Ferrocyankalium, rothbraunes Pulver.

Viele unlösliche Doppelcyanüre geben, wenn sie mit concentrirten Lösungen von Kaliumeisencyanür digerirt werden, krystallinische Niederschläge, in welchen ein Atom Metall durch ein Atom Kalium ersetzt ist, z. B. $KCy + CaCy + FeCy$, $KCy + 3ZnCy + 2FeCy + 6HO$.

Eisencyanidblausäure, *Ferridcyanwasserstoffsäure*, Wasserstoffeisencyanid, $3HCy + Fe_2Cy_3$; wird Bleieisencyanid durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt und die filtrirte Flüssigkeit vorsichtig abgedampft, so scheidet sich diese Säure in bräunlichen Krystallen aus, welche Lakmus röthen und sich an der Luft sowie in der Wärme bald zersetzen, indem sie ein blaues krystallinisches Pulver ($Fe_2Cy_3 + 3HO$) ausscheiden.

Dieser Körper bildet mit basischen Oxyden Wasser und Eisencyanidmetalle, *Ferridcyanmetalle*, in welchen sich das an Eisen gebundene Cyan zu dem des andern Cyanmetalls $= 1 : 1$ verhält. Die Verbindungen des Eisencyanids mit den Cyaniden der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser löslich, die übrigen Verbindungen unlöslich; gegen Hitze verhalten sie sich ziemlich so wie die Eisencyanürmetalle.

Von den letztern unterscheiden sie sich vorzüglich dadurch, dass sie mit Eisenoxydsalzen keine Niederschläge, mit Eisenoxydulsalzen aber blaue Fällungen hervorbringen.

Kaliumeisencyanid, *Ferridcyankalium*, *rothes Blutlaugensalz*, $3KCy + Fe_2Cy_3$, wird erhalten, wenn man durch eine Lösung

von Kaliumeisencyanür so lange Chlorgas leitet, als noch die Lösung eines reinen Eisenoxydsalzes davon blau gefällt wird ($4KCy . 2FeCy + Cl = KCl + 3KCy . Fe_2Cy_3$); beim Abdampfen scheidet sich die Verbindung in wasserfreien, morgenrothen Säulchen aus; sie ist luftbeständig, in Wasser leicht löslich; in einer Lichtflamme verbrennt sie unter Funkensprühen; von Chlorgas sowie von Wasserstoffgas wird sie sehr leicht zersetzt; in alkalischer Lösung wirkt sie stark oxydirend, indem sich Ferrocyankalium und Cyankalium bildet und Sauerstoff frei wird. Mit Kobaltoxydullösung erzeugt Ferridcyankalium einen rothbraunen Niederschlag.

Dem Eisencyanid ganz analoge Verbindungen geht das Kobaltcyanid $= Co_2Cy_3$ ein, z. B. $3HCy + Co_2Cy_3$, $3KCy + Co_2Cy_3$, $3PbCy + Co_2Cy_3$.

Constitution der Cyaneisenverbindungen nach Graham.

Prussin	$Pr = Cy_3$
Prussinwasserstoffsäure	$= Pr + 3H$
Prussineisenwasserstoff	$= Pr + (Fe + 2H)$
Prussineisenkalium	$= Pr + (Fe + 2K)$
Prussineisencalciumkalium	$= Pr + (Fe + Ca + K)$
Berlinerblau	$= 3Pr + (3Fe + 2Fe_2)$
	oder $PrFe_3 + 2PrFe_2$.

Constitution der Cyaneisenverbindungen nach Liebig.

Ferrocyan	$Cfy = FeCy_3$
Ferrocyanwasserstoffsäure	$= Cfy + 2H$
Ferrocyankalium	$= Cfy + 2K$
Ferrocyankaliumcalcium	$= Cfy + (Ca + K)$
Ferrocyanideisen, Berlinerblau	$= 3Cfy + 2Fe_2$
Ferridcyan	$= 2Cfy$
Ferridcyanwasserstoffsäure	$= 2Cfy + 3H$
Ferridcyankalium	$= 2Cfy + 3K$
Ferridcyaneisen, Turnbull's Blau	$= 2Cfy + 3Fe$.

Chlorcyan.

Man kennt zwei polymere Verbindungen von Cyan mit Chlor.

Gasförmiges Chlorcyan, CyCl, bildet sich, wenn man Chlorgas in wasserhaltige Blausäure leitet oder mit befeuchtetem Cyanquecksilber im

Dunkeln zusammenbringt; es ist ein durch geringen Druck oder einen Kältegrad von 18⁰ fest werdendes Gas, von stechendem Geruche; condensirt krystallisirt es in Nadeln; wird von Wasser und Alkohol absorbirt, Eisenoxydulsalze färbt es grün. Dem Sonnenlichte ausgesetzt, verwandelt sich dieses Gas in eine gelbe, ölartige Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich, aber auflöslich in Alkohol ist.

Cyanamid, $H_2N . Cy$, entsteht neben Salmiak, wenn man Chlorcyan und Ammoniakgas zusammentreten lässt ($CyCl + 2H_3N = NH_4Cl + H_2N . Cy$), wird durch Aether von Salmiak getrennt, ist weiss krystallinisch, schmilzt bei 40⁰, verwandelt sich bei 150⁰ in Cyanuramid (Melamin).

Cyantitanchlorid, $CyCl + 2TiCl_2$, bildet sich, wenn das Pulver der rothen Titanwürfel (s. S. 204) in Chlorgas geglüht wird; entsteht aber auch, wenn zu Titanchlorid Chlorcyan geleitet wird; es krystallisirt in citronengelben Quadratoktaëdern, die wenig über 100⁰ sich sublimiren; an der Luft raucht es, riecht nach Chlorcyan und wird weiss; im Wasser löst es sich unter heftiger Erhitzung. Aehnliche Verbindungen geht das Chlorcyan mit Zinnchlorid und Antimonchlorid ein.

Festes Chlorcyan, Cy_3Cl_3, wird erzeugt, wenn unter Einwirkung des Sonnenlichtes trocknes Chlorgas mit wasserfreier Blausäure zusammengebracht wird, oder wenn man Schwefelcyankalium durch Chlorgas zerlegt; es ist weiss, in Nadeln sublimirbar, von mäuseähnlichem Geruch und stechendem Geschmack, schmilzt bei 140⁰, verflüchtigt sich bei 190⁰; mit Wasser erwärmt zerlegt es sich in Cyanursäure und Salzsäure; in Alkohol und Aether ist es leicht löslich.

Wird Quecksilbercyanid mit Chlorgas dem Sonnenlichte ausgesetzt, so bildet sich ein öläbnlicher Körper, C_4NCl_5 (vielleicht $CyCl_2 + C_2Cl_3$).

Bromcyan, $CyBr$, aus Cyanquecksilber und Brom dargestellt, bildet kleine, weisse Würfel, die einen tieferen Siedepunkt als Iodcyan haben, aber bei 15⁰ sich schon verflüchtigen und in Wasser und Alkohol löslich sind.

Iodcyan, CyI; durch Erhitzen von Cyanquecksilber und Iod erhält man es in Nadeln sublimirt; siedet weit über 100⁰, aber verflüchtigt sich schon bei 45⁰ und löst sich unzersetzt in Wasser, Alkohol und Aether auf.

Rhodan. C_2NS_2. CyS_2.

Dieses Radical, früher *Schwefelcyan* genannt, kann nicht isolirt dargestellt werden.

Rhodanwasserstoffsäure, *Schwefelcyanwasserstoffsäure*, *Schwefelblausäure*, HC_2NS_2, findet sich in den Samen und Blüthen der Cruciferen, vorzüglich in dem Senfsamen, auch im Speichel. Sie wird bereitet, wenn man Rhodanblei mittelst verdünnter Schwefelsäure

oder Rhodansilber durch Schwefelwasserstoff zerlegt; wasserfrei aus trocknem Rhodanquecksilber und wasserfreiem Salzsäuregas erhalten bildet sie gelbe Krystalle, welche aber an der Luft unter Entwicklung von Blausäure zu einem gelben Pulver von Xanthanwasserstoffsäure zerfallen. Mit Wasser verbunden bildet sie eine farblose Flüssigkeit von saurem Geschmack, zersetzt sich sowohl an der Luft als beim Destilliren sehr leicht; vorzüglich leicht wird sie durch Chlor oder Salpetersäure zerlegt; mit Sauerstoff bildet sie Wasser und

Rhodanmetalle. Schwefelcyanmetalle, Die Verbindungen der Alkalimetalle mit Rhodan werden durch Glühen im verschlossenen Raume nicht zersetzt; die Verbindungen mit den schweren Metallen dagegen liefern Schwefelmetalle, Melam, Schwefelkohlenstoff und Schwefel. Die Rhodanide der Alkalien sind sämmtlich in Wasser löslich, die der schweren Metalle theils löslich, theils unlöslich; meist lösen sie sich in Weingeist auf.

Dass der ganze Schwefel des Rhodans diesem Radicale und nicht ein Theil desselben dem Wasserstoff angehöre, geht mit hoher Wahrscheinlichkeit daraus hervor, dass die Verbindungen der durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle mit Rhodan durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle gefällt werden, was nicht der Fall sein könnte, sobald diese schon in der Rhodanverbindung an Schwefel gebunden wären.

Mit Quecksilbercyanid gehen alle löslichen Rhodanmetalle krystallisirbare Verbindungen ein.

Salpetersaures Silberoxyd bewirkt aus den Lösungen der Rhodanwasserstoffsäure und ihrer Salze einen weissen, käsigen, nicht in verdünnter Salpetersäure, wohl aber in Aetzammoniak löslichen Niederschlag; eine verdünnte Lösung von *salpetersaurem Quecksilberoxydul* giebt weisses Quecksilberrhodanür; mit Quecksilberoxyd gesättigte Schwefelblausäure giebt beim Verdunsten farblose, strahlig vereinte Krystallnadeln von *Quecksilberrhodanid*.

Die ausgezeichnetste Eigenschaft der Rhodanwasserstoffsäure ist die, dass sie mit neutralen *Eisenoxydsalzen*, selbst noch bei sehr grossen Verdünnungen, eine blutrothe Färbung (keinen Niederschlag) giebt. Diese Eigenschaft hat sie jedoch mit der *Mekonsäure* und gewissermaassen auch mit der *Essigsäure* gemein; von ersterer unterscheidet sie sich dadurch, dass sie durch Barytsalze nicht gefällt wird, von der Essigsäure durch ihre Reaction gegen eine Lösung, die schwefelsaures Eisenoxydul neben schwefelsaurem Kupferoxyd enthält; sie giebt nämlich damit einen weissen körnigen Niederschlag von Kupferrhodanür $= Cu_2 + C_2NS_2$. Von dem essigsauren Eisenoxyd unterscheidet sich das schwefelblausaure auch dadurch, dass dieses mit Kaliumeisencyanid beim Erwärmen sogleich Berlinerblau ausscheidet, was beim essigsauren Eisenoxyd durchaus nicht der Fall ist.

Rhodankalium, *Schwefelcyankalium*, *Kaliumsulphocyanid*, *schwefelblausaures Kali*, $K . C_2NS_2$. Wohlausgetrocknetes Kaliumeisencyanür wird mit der Hälfte Schwefel in einem gläsernen Gefässe bis zum schwachen Rothglühen erhitzt; hierbei bildet sich vorzüglich

Rhodankalium und Eisenrhodanür; man zieht die erkaltete Masse mit kochendem Wasser aus, lässt das Eisen sich oxydiren und fällt es dann aus der Flüssigkeit durch kohlensaures Kali; die filtrirte Flüssigkeit wird zur Krystallisation abgedampft und das Schwefelkalium durch Alkohol vom kohlensauren Kali getrennt. Man erhält es auch, wenn 46 Theile trocknes Kaliumeisencyanür mit 17 Theilen trocknem kohlensaurem Kali und 32 Theilen trocknem säurefreiem Schwefel bis zum Schmelzen erhitzt werden ($K_6Cy_6 . Fe_3Cy_3 + 4 KO . CO_2 + 22 S = 9 KCyS_2 + 3 FeS + KO . SO_3 + 4 CO_2$).

Es bildet lange, gestreifte Säulen, die ohne Zersetzung geschmolzen werden können und an der Luft zerfliesslich sind; in gleichen Theilen Wasser aufgelöst, bringt es eine ausserordentlich starke Temperaturerniedrigung hervor.

Rhodannatrium, $NaCyS_2$, wie das Rhodankalium oder durch Sättigen des Rhodanwasserstoffs mit kohlensaurem Natron dargestellt, bildet zerfliessliche Rhomboëder.

Rhodanammonium, $H_4N . CyS_2$, bildet sich bei Einwirkung von Ammoniak auf Schwefelkohlenstoff, bei der trocknen Destillation thierischer Substanzen, bei Digestion von Blausäure mit schwefelhaltigem Schwefelammonium (man benutzt dies Verhalten zur Nachweisung geringer Mengen von Blausäure), krystallisirt in glänzenden Tafeln, leicht löslich in Wasser und Weingeist, verhält sich zu Eisenoxydsalzen wie Rhodankalium, wird aber auch geröthet durch Untersalpetersäure und Wasserstoffhyperoxyd.

Wird Chlorgas in eine immer kühl gehaltene concentrirte Lösung von Rhodankalium geleitet, so bildet sich ein gelber Körper, früher *Schwefelcyan* genannt, dessen Zusammensetzung $= C_8H_2N_4S_8O$ ist, während aus der nicht abgekühlten Lösung oder durch Einwirkung von Salpetersäure auf Rhodankaliumlösung ein anderer gelber Körper entsteht, der $= C_8H_3N_4S_9O$ zusammengesetzt ist.

Wird das sogenannte Schwefelcyan in Kaliumsulphhydrür aufgelöst, so bildet sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff Rhodankalium, mehrfach Schwefelkalium und eine Verbindung von Kalium mit einem neuen Körper, Schwefelmellanwasserstoffsäure oder Achromwasserstoffsäure, $C_6H_3N_4S_4 . H$; weisses Pulver von saurer Reaction, beim Erhitzen verliert es 4 Aeq. Schwefelwasserstoff und hinterlässt Mellan ($C_6H_4N_4S_4 - 4HS = C_6N_4$).

Xanthanwasserstoffsäure, *Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure*, HC_2NS_3, wird durch Zersetzung trocknen Rhodankaliums mit der vierfachen Gewichtsmenge Salzsäure erhalten, indem die Rhodanwasserstoffsäure bei $+ 20^0$ bis 30^0 sich in 24 Stunden vollständig in jene Säure und Blausäure oder

deren Zersetzungsproducte umwandelt ($3\,C_2NS_2H = 2C_2NS_3H + C_2NH$); sie ist schwefelgelb, krystallinisch, geruch- und geschmacklos, zersetzt sich über + 150⁰, löst sich in Wasser, besser noch in Alkohol und Aether, röthet Lakmus und giebt mit Basen schön gelbe Salze.

Wird diese Säure auf 140⁰ erhitzt, so zerfällt sie in Schwefel und Rhodanwasserstoffsäure; wird die Temperatur auf 145⁰ erhöht, so geht Rhodanwasserstoffsäure zum Theil unzersetzt fort, allein ein grosser Theil derselben zerfällt in Schwefelkohlenstoff und Melansulphid ($4\,C_2NS_2H = CS_2 + C_7H_3N_4S_6 . H$). Wird die Xanthanwasserstoffsäure längere Zeit bei einer Temperatur von 150⁰ erhalten, so verflüchtigen sich zwar auch Schwefelkohlenstoff und Rhodanwasserstoffsäure, aber zurück bleibt Schwefel und Porranwasserstoffsäure (Xanthansulphid), $C_3HN_2S_2 . H$, welches aus Melansulphid unter Verlust von Schwefelkohlenstoff entsteht ($C_7H_4N_4S_6 - CS_2 = 2\,C_3H_2N_2S_2$). Auf 160⁰ erhitzt, zerfällt die Xanthanwasserstoffsäure in entweichende Rhodanwasserstoffsäure, Schwefelkohlenstoff und Blausäure, zurück bleibt Rhodanammonium und Phaeanwasserstoffsäure (Phaeansulphid) $C_8H_4N_6S_4 . H$. Zwischen 170⁰ und 180⁰ wird die Xanthanwasserstoffsäure in ähnlicher Weise zersetzt, es bildet sich aber neben der Phaeanwasserstoffsäure noch Xuthanwasserstoffsäure (Xuthensulphid), $C_{10}H_6N_9O_4H$. Bei 210⁰ bis 225⁰ entwickelt die Xanthanwasserstoffsäure viel Schwefelkohlenstoff, etwas Schwefelwasserstoff und unter andern Producten bleibt Leukansulphid, $C_8H_5N_5S_2$, und Melamin (Polian), $C_6H_6N_6$, zurück.

Rubeanwasserstoffsäure, $C_2HNS_2 + H$, entsteht, wenn 2 Vol. Schwefelwasserstoff und 1 Vol. Cyangas gleichzeitig in concentrirten Alkohol geleitet werden ($C_2N + 2HS = C_2HNS_2 + H$), scheidet sich in schön orangerothen Krystallen ab, zum Theil sublimirbar, in Wasser wenig löslich, in heissem Alkohol leicht löslich, aus welchem sie sich wieder in Krystallen ausscheidet; in concentrirter Schwefelsäure unverändert löslich, bildet mit Sauerstoffbasen Wasser und Rubeanmetalle von gelber Farbe.

Flaveanwasserstoffsäure, $C_4H_2N_2S_3 + H$, entsteht, wenn feuchtes Cyangas und feuchtes Schwefelwasserstoffgas über Quecksilber aufgefangen werden; sie schlägt sich auf den Wänden des Glases in gelben durchsichtigen Krystallen nieder, in Wasser und Alkohol leicht löslich, ohne Reaction auf Lakmus.

Schmilzt man Ferrocyankalium statt mit Schwefel mit der aequivalenten Menge Selen, so resultirt Selencyankalium, $KCySe_2$; in seinen Eigenschaften und in seinem Verhalten zu Säuren und Salzen zeigt es die grösste Analogie mit dem Rhodan, doch zersetzt sich das Selencyan sehr leicht in seine Bestandtheile; es ist dies z. B. der Fall bei Vermischung einer Lösung von Selencyankalium mit einem Eisenoxydsalz und erfolgt darum keine Röthung der Flüssigkeit.

Uren. C_2HN.

Dieses ist ein durchaus hypothetisches Radical, welches von Berzelius nur zu Gunsten einer Deutungsweise der Constitution des Harnstoffs angenommen wurde; der Harnstoff, $C_2H_4N_2O_2$, ist darnach zu betrachten als die Verbindung des Urenbioxyds mit Ammoniak, $= H_3N + C_2HN . O_2$. Die bei Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf weingeistige Ammoniakflüssigkeit erhaltene Sulphocarbaminsäure, $CH_2NS . CS_2$, ist nach Berzelius: Hydrothionurensulphid, $C_2HNS_2 + HS$.

Mellan. C_6N_4.

Dieses Radical, auch *Mellon* genannt, bildet sich sowohl beim Glühen des sogenannten Schwefelcyans in verschlossenen Gefässen, als, wenn in Chlorgas trocknes Rhodankalium erhitzt wird.

Es ist ein citronengelbes Pulver, in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren unlöslich, wird durch sehr starkes Glühen, durch Digestion mit Salpetersäure oder mit ätzenden Alkalien zerlegt, vereinigt sich mit Kalium unter Feuererscheinung zu einer eigenthümlichen Verbindung, *Mellankalium.*

Kocht man das Mellan mit Salpetersäure, so erhält man eine der krystallisirten Cyansäure isomere Verbindung, *Cyanilsäure* genannt, welche wasserfrei in Oktaëdern, mit 4 At. Wasser aber in kleinen, weissen Blättern krystallisirt.

Mellanwasserstoffsäure, H. C_6N_4, wird erzeugt, wenn man zu einer wässrigen Lösung von Mellankalium eine verdünnte Mineralsäure setzt. Sie ist als Hydrat weiss, gallertartig, wasserfrei gelblichweiss, wenig löslich in Wasser, unzersetzbar durch Salzsäure oder Salpetersäure; bildet mit Sauerstoffbasen Wasser und *Mellanmetalle,* die in Wasser unlöslich sind, ausser den alkalischen Verbindungen.

Mellankalium, KC_6N_4, wird durch Zusammenschmelzen von Mellan mit Rhodankalium, oder durch Erhitzen von Rhodankalium mit Antimonbutter ($Sb\,Cl_3$) erhalten; aus den erkalteten Massen zieht man es mit kochendem Wasser aus.

Es krystallisirt in sehr kleinen Nadeln mit Krystallwasser, ist geschmacklos, ohne Zersetzung schmelzbar, im Wasser schwer löslich; Metallsalze schlagen aus der wässrigen Lösung unlösliche Mellanmetalle nieder.

Durch Kochen von Mellankalium mit 10 Th. Kalilauge von 1,2 spec. Gewicht wird neben Ammelid das Kalisalz der Cyamelursäure ($C_{12}HN_7O_2 + 3\,HO$) erhalten; sie bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, löst sich schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem, röthet Lakmus, zersetzt kohlensaure Salze; beim Erhitzen zersetzt sie sich und bildet ein Sublimat von Cyanursäure.

Melam, $C_{12}H_9N_{11}$; erhitzt man Rhodanammonium oder 1 Th. Rhodankalium mit 2 Th. Salmiak, so entweichen Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff, zurück bleibt Melam (und Chlorkalium).

5 At. Ammoniak	=		$H_{15}N_5$	
8 At. Schwefelwasserstoff	=		H_8	S_8
4 At. Schwefelkohlenstoff	=	C_4		S_8
1 At. Melam	=	C_{12}	$H_9\,N_{11}$	
8 At. Rhodanammonium	=	C_{16}	$H_{32}N_{16}$	S_{16}.

Das Melam ist weissgrau, amorph, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich; löst sich in concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure auf; durch längeres Kochen dieser Lösungen mit Wasser verwandelt es sich allmählich in Cyanursäurehydrat und Ammoniak ($C_{12}H_9N_{11} + 12\,HO = 5\,H_3N + 2\,C_6H_3N_3O_6$); ebenso wird es durch Zusammenschmelzen mit Aetzkali in Cyanursäure und Ammoniak zerlegt.

Wird Melam mit verdünnter Kalilauge gekocht, so bildet sich ein krystallinischer basischer Körper, Cyanuramin oder Melamin, $C_6H_6N_6$, derselbe, welcher durch Erhitzen des Cyanamid bis 150° entsteht. Es krystallisirt aus der kochenden wässrigen Lösung in farblosen, starkglänzenden Rhombenoktaëdern, ist unlöslich in Aether und Weingeist, wenig löslich in kaltem Wasser, zersetzt sich beim Erhitzen in Mellan (?) und Ammoniak, verbindet sich mit Säuren und Salzen. Neben Melamin entsteht auch Ammelin, $C_6H_5N_5O_2$, ($C_{12}H_9N_{11} + 2\,HO$

$= C_6H_6N_6 + C_6H_5N_5O_2$), wird aus der alkalischen Mutterlauge des Melamins durch Essigsäure gefällt, ein weisses krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether, leicht löslich in Alkalien und den meisten Säuren, mit denen es krystallisirende Salze giebt. Es entsteht auch durch Einwirkung verdünnter Säuren auf Melam und Melamin. In höherer Temperatur zersetzt es sich, giebt mit Kali erhitzt Ammoniak und Cyanursäure wie das Melamin ($C_6H_5N_5O_2 + HO = 2\ H_3N + C_6N_3O_3$).

Ammelid, $C_{12}H_9N_9O_6$, wird durch Auflösen von Melam, Melamin oder Ammelin in concentrirter Schwefelsäure und Fällen mit Weingeist erhalten. Es ist ein weisses Pulver, welches weder in Wasser, noch Alkohol, noch Aether löslich ist, und mit Salpetersäure eine, schon durch Wasser zerlegbare, Verbindung eingeht.

Liebig stellt folgende Hypothese über die Zusammensetzung dieser Körper auf, um ihre sauren oder basischen Eigenschaften zu erklären; M bedeutet eine Verbindung von einem halben Aequivalent Wasserstoff mit einem halben Aequivalent Stickstoff, und ist = 1 Aequivalent Sauerstoff.

Cyanursäure ist hiernach	$= Cy_3O_6$	$+ H_3$
Melamin - -	$= Cy_3M_6$	$+ H_3$
Ammelin - -	$= Cy_3M_4O_2$	$+ H_3$
Ammelid - -	$= Cy_3M_3O_3$	$+ H_3$
Cyanursäure - -	$= Cy_3O_3O_3$	$+ H_3$

Aus dem Rhodanammonium hat man noch mehrere andere Destillationsproducte darzustellen vermocht; bei 260 bis 270° zersetzt sich jener Körper erst vollständig; es entweichen Ammoniak, Schwefelkohlenstoff, Schwefel, Schwefelammonium, Schwefelkohlenstoffammonium; zurück bleibt dann ein Gemenge mehrerer Körper: Alphensulphid, $C_{10}H_{10}N_{10}S_2$, Phalensulphid, $C_{12}H_{12}N_{12}S_2$, Argensulphid, $C_{16}H_{16}N_{16}S_2$. Bei noch höherer Temperatur ist das letztere zerstört und es findet sich neben Melamin Glaucen, C_4HN_3.

Oxalyl.

Neben den Cyanverbindungen bildet noch eine Gruppe wasserstofffreier Säuren gewissermassen den Uebergang zur organischen Chemie. Diese Säuren enthalten in ihren Verbindungen mit Basen nur Kohlenstoff und Sauerstoff und man hat sie daher früher häufig unter den Oxydationsstufen des Kohlenstoffs betrachtet; allein ihr eigenthümliches Verhalten deutet darauf hin, dass sie nicht als einfache Oxyde des Kohlenstoffs zu betrachten sind; sie sind z. B. sämmtlich stärkere Säuren als die höher oxydirte Kohlensäure. Man hat daher in ihnen ein allerdings sehr hypothetisches Radical, Oxalyl $= C_2O_2$, angenommen, für dessen Existenz nur das Kohlenoxydkalium $= K_3C_7O_7$ und das Phosgengas CO . Cl einigermassen sprechen. Die betreffenden Säuren wären demnach Sauerstoff- oder Wasserstoffsäuren des fraglichen Radicals, wie folgt:

Oxalsäure	$C_2O_3 . HO$	$= (CO)_2O . HO$
Krokonsäure	$C_5O_4 . HO$	$= (CO)_5 . H$
Rhodizonsäure	$C_3O_5 . HO$	$= (CO)_3O_2 . HO$
Mellithsäure	$C_4O_3 . HO$	$= (CO)_4 . H$

Wir haben heute noch diese Anschauungsweise beibehalten, da die wenig genau untersuchten Säuren: Krokonsäure und Rhodizonsäure sich bis jetzt keiner andern Ausdrucksweise unterordnen lassen. Die Oxalsäure selbst, welche uns den Uebergang zu den organischen Säuren bahnt, darf wohl kaum mehr unter dem Gesichtspunkte des Oxalyls aufgefasst werden. Kolbe hat für die meisten organischen Säuren eine Theorie ihrer Zusammensetzung aufgestellt, vermöge deren ein Doppelatom Kohlenstoff sich mit gewissen Kohlenwasserstoffen paart, und dann 1, 2 und 3 Atome Sauerstoff, Chlor, Brom u. s. w. aufzunehmen im Stande ist. Sieht man auch gänzlich davon ab, dass in fast allen genau untersuchten organischen Körpern die Kohlenstoffatome nur in geraden Zahlen vorkommen, so werden wir doch unter den organischen Stoffen und ihren Umwandlungen auf sehr frappante Fälle stossen, in welchen das Doppelatom Kohlenstoff aus einer organischen Verbindung ausfällt oder hinzutritt. Wir können also annehmen, dass das Doppelatom Kohlenstoff, welches in organischen Säuren mit andern Körpern gepaart ist, in der Oxalsäure frei sich mit Sauerstoff verbunden hat, und so gewissermaassen die Wurzel der meisten organischen Säuren darstellt.

Sauerkleesäure. $\bar{O}$. $C_2O_3 . HO$.

Die Oxalsäure kommt selten frei in Pflanzensäften vor, meist an Kali, wie in den Oxalis- und Rumexarten, zum Theil auch an Kalk, wie in den crustenartigen Flechten, gebunden vor; man kann sie durch Fällung des aus dem Safte des Sauerklees dargestellten oxalsauren Kalis mit essigsaurem Bleioxyd und Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelsäure erhalten. Am häufigsten gewinnt man die Oxalsäure durch Digestion vegetabilischer Substanzen, insbesondere des Zuckers, mit nicht zu concentrirter Salpetersäure; die erhaltenen Flüssigkeiten werden zur Krystallisation abgedampft. Diese Säure erzeugt sich auch unter Wasserstoffentwicklung beim Erhitzen vieler organischer Substanzen mit Aetzkali bis 225°; die bei der Darstellung des Kaliums aus kohlensaurem Kali und Kohle mit übergehende schwarze Masse verwandelt sich in Berührung mit Wasser an der Luft in oxalsaures Kali. Ganz rein erhält man die Oxalsäure durch Sublimation der bei + 100° getrockneten Säure.

Diese Säure krystallisirt mit 3 At. Wasser in schiefen rhombischen Prismen; sie ist ohne Geruch, von scharf saurem Geschmack, verwittert in warmer Luft und zerfällt zu einem weissen Pulver, welches nur noch 1 Atom Wasser enthält; bei vorsichtigem Erhitzen (am besten zwischen + 150 und 160°) sublimirt sich dieses Hydrat unzersetzt in spiessigen Krystallen; bei höherer Temperatur (+ 170°) zerfällt es, die krystallisirte Säure aber schon bei + 155°, unter Aufbrausen in Kohlenoxyd und Kohlensäure, Wasser und Ameisensäure; sie löst sich in 8 Th. kaltem und 1 Th. kochendem Wasser und 4 Th. Weingeist; Lakmus wird stark von ihr geröthet.

Mit Alkalien vereinigt sich die Sauerkleesäure in drei Verhältnissen, in welchen sich der Sauerstoff der Base zu dem der Säure wie 1 : 3, 1 : 6 und 1 : 12 verhält; diese Salze sind in Wasser löslich; alle übrigen sauerkleesauren Salze sind in Wasser unlöslich oder sehr schwer löslich, vorzüglich das Kalksalz.

Die sauerkleesauren Salze zeichnen sich dadurch aus, dass sie beim Erhitzen nicht verkohlen; die Verbindungen dieser Säure mit den leicht reducirbaren Oxyden liefern beim Erhitzen Kohlensäure und regulinisches Metall ($NiO . C_2O_3 = 2 CO_2 + Ni$); die Verbindungen mit den schwer reducirbaren Oxyden werden dagegen unter Entwicklung von Kohlenoxyd in kohlensaure Salze verwandelt. Man erkennt sie ausserdem noch daran, dass sie selbst aus schwach sauren Lösungen mit Kalksalzen Niederschläge geben, sowie an der Eigenschaft, Gold beim Kochen aus seinen Lösungen regulinisch zu fällen.

Erhitzt man freie Sauerkleesäure oder ihre Salze mit concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich ohne Schwärzung der Flüssigkeit Kohlensäure und Kohlenoxyd.

Zweifach sauerkleesaures Kali, *Sauerkleesalz*, *Sal acetosellae*, $KO . \bar{O} + HO . \bar{O} + 2 HO$, wird durch Klären und Einkochen des Saftes von Sauerklee (*Oxalis acetosella*) oder durch unmittelbare Vereinigung von Sauerkleesäure mit kohlensaurem Kali erhalten; es krystallisirt in schiefen rhombischen Säulen, ist luftbeständig, unlöslich in Weingeist, schmeckt sauer, röthet Lakmus.

Vierfach sauerkleesaures Kali. $KO . \bar{O} + 3 HO . \bar{O} + 4HO$, wird durch Auflösen des vorigen Salzes in warmer Salzsäure erhalten; es krystallisirt in dünnen Blättchen oder in kleinen, weissen Säulen oder schiefen Oktaëdern mit 2 abgestumpften Flächen, löst sich schwer in Wasser, verliert bei 128° 4 At. Wasser, röthet Lakmus.

Einfach sauerkleesaures Kali, $KO . \bar{O} + HO$, wird durch Neutralisation eines der sauren Salze mit kohlensaurem Kali erhalten; es krystallisirt in sechsseitigen Säulen, schmeckt salzig, löst sich in Wasser, nicht in Alkohol.

Einfach sauerkleesaures Ammoniak, $H_4NO . \bar{O} + HO$, wird durch Neutralisation der Sauerkleesäure mit kohlensaurem Ammoniak erhalten; es krystallisirt in Nadeln, von salzigem Geschmack, verwittert an der Luft, löst sich schwerer in Wasser als freie Sauerkleesäure, nicht in Alkohol.

Unterwirft man dieses Salz der trocknen Destillation, oder erhitzt es vorsichtig im Metallbade, so sublimirt Oxamid, $C_2H_2NO_2$ ($H_4NO . C_2O_3 - 2HO = C_2H_2NO_2$). Hierüber s. unter: „Amide."

Oxalsaurer Kalk, $CaO . \bar{O} + 2HO$, fällt als weisses Pulver, wenn Oxalsäure und Kalklösung vermischt werden, unlöslich in Wasser, Alkalien, Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren, löslich in concentrirten.

Sauerkleesaures Chromoxydkali, $3 KO . \bar{O} + Cr_2O_3 . 3 \bar{O} + 6 HO$, wird durch Digestion einer Lösung von doppelt chromsaurem Kali mit Sauerkleesäure erhalten; aus der Lösung scheidet es sich beim Abdampfen in schwarzen

Krystallen aus, die kornblumenblau durchscheinend sind; die Auflösung ist im reflectirten Lichte grün, im durchfallenden roth.

Oxalsaures Quecksilberoxyd, $HgO . C_2O_3 + HO$, weisses Pulver, verzischt beim Erhitzen; durch Digestion mit oxalsaurem Ammoniak bilden sich glänzende Blättchen, welche erhitzt stark explodiren.

Lässt man Kohlenoxyd auf schmelzendes Kalium einwirken, so wird es anfangs grün, endlich schwarz. Dieser Körper wird an der Luft und im Wasser roth unter Entwicklung von Ueberkohlenwasserstoffgas und etwas Kohlenoxyd; der rothe Körper ist das Kalisalz der

Rhodizonsäure, $C_3O_5 . HO$; aus dem Kalisalz erhält man sie durch Fällen mit Bleizucker und Zersetzen des Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoff; sie bildet dunkelrothe, blaugrün metallglänzende Nadeln, schmeckt säuerlich, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether mit hyacinthrother Farbe; über 100° wird die trockne Säure zersetzt, ihre Salze sind roth, schwer löslich. Beim Abdampfen der Lösung von rhodizonsaurem Kali zerfällt die Säure in Oxalsäure und

Krokonsäure, $C_5O_4 . HO$; durch schwefelsäurehaltigen Alkohol trennt man die Säure vom Kali; sie ist krystallisirbar, schmeckt sauer, löslich in Wasser und Alkohol, röthet Lakmus, verglimmt in der Hitze; ihre Salze sind gelb oder gelbroth.

Mellithsäure. $C_4O_3 . HO$.

Diese Säure, sonst auch Honigsteinsäure genannt, ist bis jetzt nur in dem fossilen Honigstein gefunden worden, in welchem sie an Thonerde gebunden ist.

Man gewinnt diese Säure aus dem Fossille durch Digestion mit kohlensaurem Ammoniak, Fällen der Lösung des Ammoniaksalzes mit Bleizucker, und Zersetzen des honigsteinsauren Bleioxyds mit Schwefelwasserstoff. Da die so erhaltene Säure aber immer noch Ammoniak zurückhält, so muss sie mit Baryt im Ueberschuss gekocht und das Barytsalz endlich durch Schwefelsäure zerlegt werden; durch Umkrystallisiren wird sie leicht von Schwefelsäure befreit.

Diese Säure krystallisirt in sternförmig gruppirten oder verworrenen Nadeln, schmeckt stark sauer, ist luftbeständig, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, röthet Lakmus, schmilzt beim Erhitzen und verbrennt mit leuchtender, rusender Flamme, verkohlt bei schneller Destillation, giebt bei vorsichtiger Destillation Kohle, Kohlenoxyd, Kohlensäure uud eine neue krystallisirende Säure, *Pyromellithsäure;* wird durch Salpetersäure nicht verändert; aus alkoholischen Lösungen ist sie, wenn sie längere Zeit gekocht waren, nicht wieder krystallisirt zu erhalten; ihre Salze sind unlöslich oder schwerlöslich ausser denen der Alkalien.

Neutr. mellithsaures Kali, $KO . C_4O_3 + 3HO$, krystallisirt in Rhombenoktaëdern.

Saures mellithsaures Kali, $2KO . 3C_4O_3 + 9HO$, giebt kleine, breite perlglänzende Krystalle.

Mellithsaures Natron, $NaO . C_4O_3 + 4HO$ und $6HO$.

Neutr. mellithsaures Ammoniak, $H_4NO . C_4O_3 + 3HO$; krystallisirt wie das Kalisalz, verliert beim Verwittern 1 Atom Wasser.

Dreifach mellithsaures Ammoniak, $H_4NO . 3C_4O_3 + 6HO$, krystallisirt in rhombischen Formen.

Mellithsaure Alaunerde, $Al_2O_3 . 3C_4O_3 + 18HO$, findet sich zuweilen in Braunkohlenlagern als Honigstein in honiggelben durchsichtigen Oktaëdern, wird beim Reiben negativ elektrisch, unlöslich in kaltem, zersetzbar in heissem Wasser.

Mellithsaures Kupferoxyd, $(CuO)_2 . 3C_4O_3 + 12HO$; frisch gefällt aus freier Mellithsäure und essigsaurem Kupferoxyd ist es gallertartig, wird aber allmählich krystallinisch; auf Anwendung des mellithsauren Ammoniaks entsteht ein Doppelsalz.

Mellithsaures Silberoxyd, $AgO . C_4O_3$, krystallinisch glänzendes Pulver, unter dem Mikroskope quadratische Tafeln mit abgestumpften Ecken, ist bei 180^0 noch unverändert, verpufft bei stärkerem Erhitzen schwach.

Erhitzt man mellithsaures Ammoniak auf 150^0, so lange als noch Ammoniak entweicht, so verwandelt es sich in zwei neue, stickstoffhaltige Körper, einen indifferenten, in Wasser unlöslichen, *Paramid* genannt, und in ein in Wasser lösliches Ammoniaksalz, *euchronsaures Ammoniak*.

Paramid, C_8HNO_4, ist weiss, amorph, geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, Alkohol, Salpetersäure und Königswasser, nur in heisser Schwefelsäure löslich; beim Erhitzen verkohlt es; durch langes Kochen mit vielem Wasser wird es in saures mellithsaures Ammoniak verwandelt ($C_8HNO_4 + 4HO = H_4NO . C_4O_3 + HO . C_4O_3$). Durch Behandlung mit Alkalien wird es in Ammoniak und Euchronsäure, endlich in Mellithsäure zerlegt.

Euchronsäure, $C_{12}H_2NO_8 + 2HO$, wird aus dem Ammoniaksalze durch Salpetersäure oder Salzsäure ausgeschieden; sie krystallisirt in geschobenen, vierseitigen Prismen; löst sich sehr wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, röthet Lakmus; bei 200^0 verliert sie 2 Atome Wasser, bei höherer Temperatur wird sie zersetzt; durch Salzsäure und Salpetersäure wird sie selbst beim Kochen nicht verändert; im verschlossenen Raume mit Wasser bis 200^0 erhitzt verwandelt sie sich in saures mellithsaures Ammoniak ($C_{12}H_2NO_8 + 4HO = H_4NO . C_4O_3 + 2HO . C_4O_3$). Wird in eine Lösung von Euchronsäure metallisches Zink gestellt, so bedeckt sich dasselbe augenblicklich mit einem prächtig blauen Ueberzug; durch Salzsäure lässt sich der blaue Körper vom Zink trennen; er bildet dann ein schwarzes, in Alkalien mit prächtiger Purpurfarbe lösliches Pulver, welches getrocknet beim gelindesten Erwärmen weiss und wieder in Euchronsäure verwandelt wird; die gleiche Reduction bewirkt Galvanismus, indem sich ein negativer Platindraht mit diesem blauen Ueberzug bekleidet.

ORGANISCHE CHEMIE.

Eigenschaften organischer Körper.

Aus einer höchst beschränkten Anzahl von Elementen ist jene unübersehbare Reihe einander höchst unähnlicher Stoffe hervorgegangen, die wir mit dem Namen organischer Körper belegen. Durch die Functionen thierischer oder pflanzlicher Organe erzeugt oder durch Kunst nur wenig verändert, bestehen sie meistens aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; viele, vorzüglich die thierischen, enthalten auch Stickstoff; nur wenige sind es, in deren Zusammensetzung auch Schwefel und Phosphor eingehen. Während im Mineralreiche die Verschiedenheit der Producte leicht ihren Grund in der Mannigfaltigkeit der Elemente findet, lässt sich für die Unähnlichkeit organischer Körper nicht eine gleiche Ursache angeben.

Es versteht sich aber fast von selbst, dass Körper, die nur aus so wenigen Elementen bestehen, unter sich viele Aehnlichkeiten darbieten, dagegen von den anorganischen Körpern gewisse gemeinsame Verschiedenheiten zeigen müssen. Bei einer nur oberflächlichen Betrachtung erscheint es daher nicht schwer, eine Menge Unterschiede zwischen organischen und anorganischen Substanzen aufzufinden; allein auch hier machen wir die Erfahrung, dass die Natur sich nicht in die engen Schranken einschliessen lässt, die der menschliche Geist so gern ihr setzte.

Alle *Eigenschaften*, die man bisher den organischen Körpern als eigenthümlich zuschrieb, sind nach den neuern Fortschritten der Chemie als *unwesentlich*, als *zufällig* erkannt worden; wir kennen die Grenze nicht, wo das Gebiet der anorganischen Chemie aufhört und das der orga-

nischen seinen Anfang nimmt. Stellt man die Repraesentanten beider Classen von Körpern neben einander, so findet man allerdings, dass sie sich in folgenden Stücken von einander meist unterscheiden.

Organische Körper werden durch höhere oder niedere Hitzegrade zersetzt und scheiden dabei Kohle aus, *verkohlen.*

Unter den gewöhnlichen Einflüssen der Atmosphaere zerlegen sie sich allmählich in neue Verbindungen ihrer Elemente, *gehen in Fäulniss über.*

In unsern Laboratorien können sie nicht aus ihren Elementen zusammengesetzt, *künstlich dargestellt*, werden.

Nur aus jenen Elementen bestehend, enthalten sie dieselben in sehr mannigfaltigen Verhältnissen, haben meist *hohe Atomgewichte.*

Endlich scheinen sie nicht nach dem Gesetze der Polarität, *nicht binär*, zusammengesetzt zu sein.

Alle diese Eigenschaften können indessen nach dem jetzigen Standpunkte der organischen Chemie nicht mehr als charakterisirende Momente angesehen werden. Was zunächst die *Zersetzbarkeit organischer Körper in der Hitze* betrifft, so ist dieselbe durchaus nicht so allgemein, als man gewöhnlich annimmt; wie viele organische Körper verflüchtigen sich in dieser Hitze? ja, es giebt deren, die, selbst durch glühende Röhren geführt, keinerlei Zersetzung erleiden.

Eben so wenig sind alle organischen Substanzen der *Fäulniss* fähig; die Mehrzahl der organischen Körper geht für sich nicht in Fäulniss über, und ist es ein so grosser Unterschied, wenn Harnstoff in Kohlensäure und Ammoniak, wenn Wasserstoffhyperoxyd in Wasser und Sauerstoff, Silberchlorid in Chlorür und Salzsäure, Mangansäure in Uebermangansäure und Hyperoxydhydrat sich zersetzen? Es ist ein Schluss im Kreise, wenn man Fäulniss die spontane Zersetzung organischer Körper nennt und dann wiederum behauptet, dass nur organische Körper der Fäulniss fähig seien. Organische Körper zersetzen sich nur deswegen leichter als anorganische, weil ihre Elemente meist nur durch eine geringere Verwandtschaft zusammengehalten werden, weil ebendieselben meist grosse Geneigtheit haben, in Gasform überzugehen, und weil sie alle sich mehr oder weniger leicht mit dem Sauerstoff der Luft verbinden.

Künstlich lassen sich allerdings nur sehr wenige organische Substanzen *darstellen* (Harnstoff, Oxalsäure); allein wie viel mineralische Körper, wie viel fossil vorkommende chemische Verbindungen sind auch

noch nicht in unsern Laboratorien aus ihren Bestandtheilen erzeugt worden? Um Erze und Steine darzustellen fehlt es uns an jenen Kräften, die der Natur zu Gebote standen, als sie Felsen und Berge aufthürmte; um das geheimnissvolle Wirken der sogenannten Lebenskraft nachzuahmen, gehen uns ebensowohl die Mittel ab, die Atome jener Elemente zusammenzuhäufen, als es uns an Kräften fehlt ihre Vereinigung vor der Einwirkung rein physischer Kräfte zu schützen und unversehrt zu erhalten.

Die *Mannigfaltigkeit der Verbindungsverhältnisse* in der organischen Natur springt auf den ersten Blick in die Augen; allein gehen wir der Sache mehr auf den Grund, so finden wir diese Erscheinung den aus der anorganischen Chemie entlehnten Gesetzen der Stoechiometrie durchaus angemessen; je mehr Verwandtschaft zwei Körper zu einander haben, in desto einfacherem Verhältnisse verbinden sie sich; je schwächer dagegen die Verwandtschaft, desto mannigfacher werden die Verbindungsverhältnisse. Schwefelsäure verbindet sich mit Baryt fast nur in einem Verhältnisse; wie mannigfaltig sind dagegen die Verhältnisse, in denen wir in der Natur Kieselsäure mit den Erden verbunden vorfinden? Ist es darum zu verwundern, wenn die Atome von Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff sich in so grosser Anzahl, in so vielfachen Proportionen zusammenlagern?

Aus der anorganischen Chemie ist es bekannt, wie das Abtreten oder Hinzukommen eines einzigen Atoms so ganz verschiedene Eigenschaften in einem einfach zusammengesetzten Körper bedingen kann; darf es uns darum noch sehr auffallen, wenn in der organischen Zusammensetzung, wo überhaupt die Atome sich so leicht anders zu gruppiren pflegen (Isomerie), ein Plus oder ein Minus eines Atoms solche Veränderungen hervorbringt?

Geistreichen Forschern ist es indess auch gelungen, Körper aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff darzustellen, die ein sehr hohes Atomgewicht haben, und, selbst ohne in der organischen Natur sich vorzufinden, fast alle Eigenschaften organischer Körper in sich vereinigen. Es gab lange Zeit in den ganzen Naturwissenschaften keine so unfruchtbare, jede weitere Forschung abschneidende, so geisttödtende Hypothese, als die, dass die organischen Körper aus ihrer grossen Anzahl von Elementaratomen unmittelbar zusammengesetzt seien, dass es ternäre, quaternäre, ja quinäre Verbindungen gebe, dass organische Körper keine nähern Bestandtheile als jene wenigen Elemente enthielten. Das hemmende Blei dieser

nichtigen Hypothese konnte nur kurze Zeit den Geist der Forschung lähmen und die Forscher selbst im Dunkeln erhalten über Isomerie, über die Ursachen der Verschiedenheit und Mannigfaltigkeit organischer Körper, über ihre Zersetzungsproducte und über alles, was neuerdings in der organischen Chemie Grossartiges geleistet worden ist.

Die neuere Chemie hat es sich zum besondern Zweck gemacht, auch in organischen Körpern nähere Bestandtheile aufzusuchen und die bisher als organische Elemente angenommenen Körper als zusammengesetzt, wenn nicht aus binären, doch aus sehr einfachen Verbindungen jener Elemente darzustellen. Den Beweis davon zu führen, ist ihr schon vollkommen gelungen; man hat bereits manche in organischen Körpern verborgene nähere Bestandtheile nachgewiesen und mit dem Namen *organischer Radicale* belegt. Das Studium der Radicale steht noch in voller Blüthe, und doch ist schon manche schöne Frucht gezeitigt.

Man versteht bis jetzt unter einem *organischen Radicale* einen zusammengesetzten Körper, welcher anorganischen Radicalen oder Elementen ähnlich, einen integrirenden Bestandtheil einer Reihe von Verbindungen ausmacht und sich durch *anorganische Elemente* ersetzen lässt oder dieselben ersetzen kann.

Diese aus mehrern Elementen oder Atomen von Elementen zusammengesetzten Körper sind für die organische Chemie das, was die 64 noch unzersetzten Radicale für die anorganische Chemie sind; gleich den Elementen der letztern vereinigen sich die zusammengesetzten Radicale unter einander und können in ihren Verbindungen oft die Stelle anorganischer Elemente vertreten. Es scheint eine sehr grosse Menge solcher organischen Radicale zu geben, die, sich selbst in mannigfaltigen, aber bestimmten Verhältnissen vereinigend, jene grosse Mannigfaltigkeit der organischen Körper bedingen und erklären.

Aus der Zusammengesetztheit der organischen Elemente ist leicht ersichtlich, warum sich die Gesetze der anorganischen Chemie scheinbar nicht in voller Ausdehnung auf die Verhältnisse organischer Verbindung übertragen lassen. Die anorganischen Verbindungen müssen dauernder, fester sein, da ihre Elemente selbst unzersetzbar oder wenigstens sehr schwer zu zersetzen sind, und diese selbst, durch ziemlich kräftige Verwandtschaften zusammengehalten, äussern Einflüssen leicht widerstehen. Dagegen liegt schon in der Zusammensetzung der organischen Körper selbst der Keim ihrer Zersetzung; denn einestheils können die Radicale selbst, wegen ihrer

meist nur geringen verwandtschaftlichen Verhältnisse, in verschiedenen Beziehungen zu einander treten, und so zu verschiedenen Umwandlungen Anlass geben; anderntheils werden aber auch die Elemente der Radicale besondere Anziehungen unter sich zeigen, und so, andre Gruppirungen der Atome bedingend, durch Umsetzung der Bestandtheile oder Zersetzung der ursprünglichen Verbindung neue Körper hervorbringen.

Im Allgemeinen kann man aber annehmen, dass keine organische Substanz, eben so wenig wie eine anorganische, von selbst durch die eigene, verschiedene Anziehung ihrer Elemente zersetzt werde, sondern es findet für die durch Chemismus an einander abgelagerten Atome dasselbe Gesetz der Trägheit statt, wie für die physikalisch gruppirten Molecüle; eine freiwillige Zersetzung, im engsten Sinne des Wortes, ist bei organisch gruppirten Molecülen eben so wenig denkbar, als sich annehmen lässt, dass ein im Gleichgewicht befindlicher, ruhender Körper ohne Veränderung der auf ihn wirkenden Kräfte selbst eine Veränderung erleide. Die organischen Molecüle sind nur in so fern einer andern Anordnung, einer andern Gruppirung der Elementaratome fähig, als äussere, wenn auch noch so wenig wahrnehmbare, Einflüsse die den einzelnen Elementen sowohl als den Radicalen inwohnenden Verwandtschaften modificiren. Wie sich die mechanischen Molecüle des kohlensauren Kalks, des Quecksilberiodids, der arsenigen Säure, des Schwefels u. s. w. leicht in verschiedene Formen gruppiren und durch geringe Veränderungen physischer Agentien in andern Krystallgestalten erscheinen; eben so leicht und leichter noch entsteht in den chemischen Massentheilchen der organischen Körper bei den geringsten Veränderungen äusserer Agentien eine solche Bewegung, dass sie sich zu neuen Aggregaten gruppiren.

Die nähern Bestandtheile der organischen Körper erleiden hier zwar zunächst eine Veränderung, allein oft erstreckt sich die Bewegung bis auf die Elementaratome, so dass aus jener Lagenveränderung nicht immer auf die frühere Lage der Radicale in der nun zersetzten Verbindung, auf die Radicale selbst, geschlossen werden kann; denn es ist klar, dass verschiedene Kräfte eine verschiedene Anordnung der Theile bedingen müssen. Indessen kann auch nicht geläugnet werden, dass die organischen Molecüle nach einer Richtung hin genauer zusammenhängen, als nach der andern, und somit äussern Agentien von dieser Seite mehr Widerstand darbieten als von einer andern.

So wie die meisten krystallisirten Körper nur nach gewissen Richtungen

hin spaltbar sind, in diesen Richtungen also weniger genau zusammenhängen, so lässt sich auch der Zusammenhang chemischer Molecüle nach manchen Richtungen hin leichter aufheben als nach anderen. Wir schliessen dann, dass schon ursprünglich in den Verbindungen der Zusammenhang mehrerer Molecüle fester war, als der der getrennten, und denken uns gewöhnlich die letztern als nähere Bestandtheile der zersetzten Verbindung, als Radicale; doch lässt sich dies nicht immer mit so grosser Bestimmtheit behaupten. In der anorganischen Chemie, wo die zusammengesetzten Körper ziemlich constant nur nach einer Richtung hin spaltbar sind, nehmen wir daher die nähern Bestandtheile derselben als ziemlich genau gekannt an; nicht so genau lässt sich dies bei organischen Körpern bestimmen, da diese in der Regel nach mehrern Richtungen hin spaltbar sind. Bei organischen Körpern muss man daher von der leichtern Theilbarkeit derselben in gewissen Richtungen und von andern Verhältnissen auf die Natur ihrer Grundlagen schliessen.

Die Zersetzungsproducte organischer Körper führen uns also erst zu einer genaueren Würdigung ihrer Natur und Zusammensetzung; aus den Zersetzungsproducten werden wir die Radicale zu suchen oder wenigstens zu errathen haben. Im Ganzen sind bis jetzt nur wenige organische Körper und ihre Zersetzungsproducte so genau untersucht, dass man mit Bestimmtheit auf ihre nähern Bestandtheile, auf ihre Radicale, schliessen könnte; indessen hat sich aus den bereits bekannten Thatsachen doch so viel ergeben, dass für die Bewegung der chemischen Massentheilchen in organischen Körpern eben so bestimmte Gesetze existiren, wie für die Umänderung der mechanischen Molecüle. Die Art der Zersetzung einer organischen Substanz muss daher nach den verschiedenen Einflüssen verschieden sein, sich aber in jedem Falle nur nach bestimmten, jetzt kaum zu ahnenden Gesetzen richten.

Wir werden gegen das Ende der organischen Chemie noch speciell die Wirkungen berücksichtigen, welche verschiedene chemische Agentien auf die Zersetzung und Umwandlung organischer Körper äussern und dort jenen Gesetzen nachforschen, nach denen die Metamorphosen organischer Stoffe vor sich gehen mögen. So eifrig gerade dieses Gebiet in neuester Zeit durchforscht worden ist, so ist man leider trotz des massenhaften Materials noch nicht viel weiter gekommen, als einige, nur selten ausnahmslose, Regeln aufzustellen, nach denen die Umwandlungen vor sich zu gehen pflegen. Hat man sich aber durch Aufstellung einiger allgemeineren Theorien ver-

geblich bemüht, wenigstens einzelne Theile jenes immer noch sehr dunkeln Gebiets zu überschauen oder wissenschaftlich zu beherrschen, so ist man doch so glücklich gewesen, viele bisher isolirt dastehende Thatsachen durch ein wissenschaftliches Band, durch einen leitenden Gedanken zu verknüpfen, so dass für die Erforschung wie für die Darstellung der gesammten organischen Chemie ein bedeutender Schritt vorwärts gethan worden ist.

Mancher Stoff gewinnt gerade erst durch seine Zersetzungsproducte eine Wichtigkeit, die er in seinen physischen und chemischen Verbindungsverhältnissen noch keineswegs besitzt. Ganze Gruppen von Stoffen zeigen in dem Ablaufe ihrer Zersetzungsprocesse vollkommen analoge Verhältnisse, und die chemischen Gleichungen, durch die wir jenen Ablauf bezeichnen, lassen sich oft auf eine und dieselbe einfache Formel zurückführen; wir haben daher für viele einander oft sehr fremd scheinende Stoffe einen allgemeinen Typus, ein gemeinschaftliches Schema, für ihre Umwandlungsformen erhalten. Durch Erforschung der Zersetzungsproducte hat sich oft zwischen einer grossen Anzahl von Stoffen eine Analogie in ihrer Zusammensetzung herausgestellt, die aus der directen Analyse kaum errathen werden konnte. Man hat für solche Erscheinungen den Namen Homologie geltend gemacht, und versteht unter homologen Körpern solche, die bei einem Gehalte an denselben Elementen zwar eine verschiedene empirische Zusammensetzung zeigen, und der Zahl ihrer Atome nach ebenfalls verschieden sind, in denen aber die Atomzahlen, namentlich die von Kohlenstoff und Wasserstoff, in einer solchen arithmetischen Reihe auf- oder absteigen, dass die Körper nur durch 2 CH differiren, während die Atomenzahl der mit dem Kohlenwasserstoff verbundenen Elemente, sei es Sauerstoff oder Schwefel, Chlor, Stickstoff u. s. w., in allen entsprechenden Verbindungen sich gleich bleiben. Durch Ermittlung dieser Thatsachen hat die theoretische Chemie wiederum einen erheblichen Schritt vorwärts gethan; man ist dadurch gewissermaassen erst zum Bewustsein der systematischen Gruppirung einer grossen Anzahl organischer Stoffe gelangt, die man früher nur nach gewissen scheinbar zufälligen Eigenschaften zusammenzustellen sich veranlasst sah. Es ist nämlich bemerkenswerth, dass solche homologe Körper auch in ihren physischen und chemischen Eigenschaften einander höchst ähnlich sind, so dass oft nur die Elementaranalyse über ihre Verschiedenheit sicher entscheiden kann. Die Unterschiede zeigen sich sämmtlich nur graduell, nicht wesentlich. Eine rationelle Eintheilung der organischen Stoffe ist daher hauptsächlich erst durch diese

Entdeckungen möglich geworden. Wir behandeln daher hauptsächlich von diesem Gesichtspunkte aus ganze Gruppen homologer Säuren, Alkaloide, Halidbasen und flüchtiger Oele, die selbst wieder unter einander in einem solchen Zusammenhange stehen, dass durch wenige generelle Formeln ihre chemische Constitution und selbst viele ihrer physikalischen Eigenschaften ausgedrückt werden können.

Nicht minder fruchtbringend ist eine zweite Anschauungsweise, oder Constitution organischer Stoffe, welche sich namentlich in Verbindung mit oben genannter Homologie in der theoretischen Chemie allgemeinen Eingang verschafft hat. Dies ist namentlich die sogenannte Paarung oder Copulirung. Durch die Spaltungsweisen mehrerer complicirt zusammengesetzter Säuren wurde man zuerst zu der Ueberzeugung geführt, dass sich manche Stoffe, den gewöhnlichen Ansichten binärer Verbindungen zuwider, auch so mit einander vereinigen können, dass sie nach den gewöhnlichen Regeln doppelter und einfacher Wahlverwandtschaft nicht zerlegt werden können. Hierbei tritt aber namentlich der auffallende Umstand ein, dass die betreffende Säure, wenn sie sich mit einem andern Stoffe (der sogenannten *Copula*) verbindet, nichts von ihren sauren Eigenschaften und namentlich nichts von ihrer Sättigungscapacität einbüsst. Ist der zu copulirende Körper eine Basis, so behält er meist seine basischen Eigenschaften und sein basisches Sättigungsvermögen. Diese Anschauungsweise hat daher namentlich auf die organischen Säuren und Basen eine so ausgedehnte Anwendung erlangt, dass wir es dort fast nur mit solchen gepaarten Körpern zu thun haben. Wir kommen deshalb auch dort erst ausführlich auf den Begriff der Paarung zurück.

Analyse organischer Körper.

Rücksichtlich der qualitativen Analyse organischer Substanzen muss man einen ganz andern Weg einschlagen, als den, welchen man gewöhnlich zur Untersuchung anorganischer Körper betritt. Man hat hier nicht eine so bestimmte Reihe von Reagentien nach deren Anwendung man auf die Natur des Körpers mit so viel Gewissheit schliessen kann. Jene Reagentien können hier nicht mit Vortheil angewendet werden, da man es in der organischen Chemie seltner mit Säuren und Basen als mit indifferenten Körpern zu thun hat, ja ihre Anwendung muss sogar vermieden werden, da sie die Umwandlung der leicht zersetzbaren, organischen Substanzen nur be-

schleunigen und sie somit unkenntlich machen würden. Daher müssen bei organischen Analysen alle stärker wirkenden Agentien, Säuren und Alkalien, und insbesondere eine höhere Temperatur möglichst entfernt gehalten werden.

Einer der wichtigsten Unterschiede zwischen der Untersuchung organischer Gemenge (wie sie häufig bei gerichtlichen Untersuchungen vorkommen) und mineralischer Körper dürfte darin bestehen, dass man bei den ersteren die einzeln zu entdeckenden Substanzen erst ausscheiden und darstellen muss, ehe man sie einer genaueren Analyse unterwerfen kann. So paradox dies scheinen mag, so kann man doch kaum auf einem andern, kürzeren Wege zum Ziele gelangen, als dem, dass man durch Anwendung mehrerer höchst indifferenter Lösungsmittel das organische Gemenge in einzelne Theile zerlegt. Man bedient sich zu diesem Zwecke besonders des Wassers, des Alkohols von verschiedener Stärke, des Aethers und ähnlicher Mittel in verschiedenen Quantitäten, und erhält auf diese Weise verschiedene wässrige, alkoholische und aetherische Auszüge, aus welchen man meist die einzelnen organischen Substanzen durch Krystallisiren, Destilliren, Sublimiren zu erhalten vermag.

Erst nachdem der organische Körper isolirt ausgeschieden worden ist, kann man ihn an seinen physischen Eigenschaften, an seinem Verhalten zu Säuren, Alkalien, Erd- und Metallsalzen und bei verschiedenen Temperaturen erkennen.

Da aber die organischen Stoffe bei ihrer höchst ähnlichen Zusammensetzung sich oft rücksichtlich ihrer physischen, so wie chemischen Eigenschaften und im Bezug auf ihre Zersetzungsproducte nur wenig unterscheiden, so bleibt das beste und sicherste Mittel, die Natur eines organischen Körpers zu erforschen, stets die *Elementaranalyse*.

Diese lehrt zunächst, in welchem Gewichtsverhältnisse die Elemente in einem organischen Körper enthalten sind; ihrem Wesen nach besteht sie in der Verbrennung der organischen Substanz und der Berechnung der Gewichtsmengen der Elemente aus ihren Verbrennungsproducten. Die Verbrennung selbst nimmt man meist nicht in gasigem Sauerstoff vor, sondern durch Erhitzen der fraglichen Substanz mit Kupferoxyd oder chromsaurem Bleioxyd. Zu dem Behufe mengt man die sorgfältig entwässerte, organische Substanz mit Kupferoxyd oder dem chromsauren Salze, bringt sie in eine an einem Ende geschlossene Glasröhre und erhitzt (meist durch allmähliches Hinzulegen von Kohlen); es entwickeln sich Wasserdämpfe und Kohlen-

säure; die erstern werden von Chlorcalcium, die letztern von concentrirter Kalilauge absorbirt, und ihre Quantität aus der Gewichtszunahme des Absorbens bestimmt; der Sauerstoffgehalt der organischen Substanz wird stets durch Rechnung gefunden.

Hat man es mit einem sehr kohlenstoffreichen oder noch dazu stickstoffhaltigen Körper zu thun, so wird in Kupferoxyd oder chromsaurem Bleioxyd der Kohlenstoff nie vollkommen verbrannt; die vollkommne Verbrennung gelingt nur dann, wenn man während der Erhitzung des Gemisches von Kupferoxyd mit der organischen Substanz noch reines Sauerstoffgas aus einem Gasometer darüber hinwegleitet.

Ist der Körper stickstoffhaltig, so treibt man die im Apparate befindliche Luft zuerst durch (aus erhitztem, kohlensaurem Bleioxyd entwickelte) Kohlensäure aus, erhitzt dann erst das die organische Substanz enthaltende Kupferoxyd und fängt das vom Chlorcalcium nicht absorbirte Gas in einer graduirten Glasglocke über Quecksilber auf; man treibt dann nochmals durch Kohlensäure alle Luft aus dem Apparate; die in der Glasglocke befindliche Kohlensäure lässt man durch Aetzkali absorbiren, und berechnet den Stickstoffgehalt aus dem in der Glasglocke noch rückständigen Volumen Luft. Der Stickstoffgehalt wird auch nach einem andern Verfahren dadurch bestimmt, dass man die organische Substanz mit einem Gemenge von Aetznatron und Aetzkalk zusammenreibt, glüht, das entwickelte Ammoniak in Salzsäure auffängt, durch Platinchlorid fällt und aus dem Platinsalmiak den Stickstoff berechnet.

Den Schwefel- und Phosphorgehalt einer organischen Substanz bestimmt man meist auf nassem Wege durch Oxydation mittelst Salpetersäure oder Königswasser und nachherige Ausfällung der gebildeten Säure, oder auf trocknem Wege durch Erhitzen mit salpetersauren Alkalien, denen, um das Explodiren und Verspritzen zu vermeiden, kohlensaure Alkalien oder Quarzpulver beigemengt werden. Da viele schwefelhaltige Substanzen, z. B. Taurin, auf nassem Wege keinen Schwefel abgeben, so ist im Zweifelsfalle die Oxydation des Schwefels auf trocknem Wege jener auf nassem vorzuziehen.

Organische Säuren.

Da die meisten organischen Körper mit den stärksten Basen verbunden werden können, ohne deshalb den Mineralsäuren analog zu sein, so begreift

man unter organischen Säuren nur diejenigen Körper organischen Ursprungs, welche mit den meisten Basen schwächerer und stärkerer Verwandschaft Reihen von Salzen bilden, die denen der Mineralsäuren analog sind. Ausserdem haben die organischen Säuren wenig Charakteristisches; viele derselben sind fest, krystallisirbar, nicht wenige sind bei gewöhnlicher Temperatur tropfbarflüssig, die meisten verkohlen in der Hitze; viele lassen sich indessen auch ohne Zersetzung verflüchtigen, einige liefern bei der trocknen Destillation neue Säuren, sogenannte *Brenzsäuren.* Die meisten organischen Säuren sind in Wasser und Alkohol auflöslich; unlöslich in beiden sind fast nur Harnsäure und Schleimsäure, unlöslich in Wasser sind die nicht flüchtigen Fettsäuren und mehrere harzartige Säuren. Die Salze der organischen Säuren werden sämmtlich beim Erhitzen zersetzt, ihre Alkalisalze sind meist in Wasser löslich, beim Verbrennen an der Luft hinterlassen sie sämmtlich kohlensaure Salze oder, wenn sie stickstoffhaltig sind, neben diesen auch Cyanalkalien; die Löslichkeit ihrer Verbindungen mit Erden und Metalloxyden ist bei verschiedenen Säuren sehr verschieden. Fast nur lösliche Salze geben die flüchtigen Fettsäuren, die Glieder der Milchsäuregruppe und die mit organischen Oxyden gepaarten Schwefelsäuren.

In den neutralen Salzen organischer Säuren verhält sich der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure, wie 1 *zu der Atomzahl des in der Säure enthaltenen Sauerstoffs.*

Da dieses aus der anorganischen Chemie entlehnte Gesetz bei seiner Anwendung auf die Verbindung organischer Säuren mancherlei Schwierigkeiten fand, ja einige Beobachtungen und Erscheinungen ganz unerklärt liess, so stellte Liebig, um diese Inconcinnitäten zu beseitigen, eine ganz andere Ansicht über die Verbindungsverhältnisse organischer Säuren auf. Er fasst nämlich jene von Humphry Davy gehegte Meinung über die Constitution der wasserhaltigen Säuren wieder auf, dass jede Säure bei ihrer Vereinigung mit Basen ihr Wasser nicht verliere, sondern ihren Wasserstoff zur Reduction des Oxyds hergebe, das reducirte Metall sich aber unmittelbar mit der Säure verbinde, die jenen Sauerstoff des Wassers als integrirenden Bestandtheil enthalte. Hiernach sind alle wasserhaltigen Säuren Verbindungen zusammengesetzter Radicale mit Wasserstoff, und ihre Salze Verbindungen der jenes Wasserstoffs ledigen Säure mit dem Metalle.

Salpetersäure ist $= NO_6 + H$ und salpetersaures Kali $= NO_6 + K$; Schwefelsäure ist $= SO_4 + H$ und schwefelsaures Silberoxyd $= SO_4 + Ag$.

Es findet also bei der Vereinigung einer Säure mit einer Base nicht sowohl eine

reine Ausscheidung von Wasser, als vielmehr eine Wasserbildung statt. ($BaO + H . ClO_6 = HO + Ba . ClO_6$).

Die Ansicht Davy's festhaltend, nimmt Liebig an, dass die wasserhaltigen organischen Säuren Verbindungen sauerstoffhaltiger Radicale mit 1, 2 oder 3 Aequivalenten Wasserstoff seien, und dass dieser nicht zum Radical gehörige Wasserstoff bei dem Zusammentreffen der Säuren mit Sauerstoffbasen Wasser bilde und nun durch das reducirte Metall vertreten werde. Die Sättigungscapacität einer Säure hängt demnach *nicht von ihrem Sauerstoffgehalte* und eben so wenig von dem Radicale selbst ab, sondern nur von dem durch ein andres Element, namentlich ein Metall, *ersetzbaren Wasserstoff*. Daher nimmt die Sättigungscapacität einer Säure zu oder ab, je nachdem sich jener ausserhalb des Radicals befindliche Wasserstoff vermehrt oder vermindert. Wenn dagegen Bestandtheile des Radicals sich vermehren, jener Gehalt an zersetzbarem Wasserstoff sich aber gleich bleibt, so wird zwar das Atomgewicht der Säure sich verändern, ihre Sättigungscapacität aber stets dieselbe bleiben.

Dieser Ansicht zufolge theilt Liebig die organischen Säuren je nachdem sie 1, 2 oder 3 Atome ersetzbaren Wasserstoff enthalten, in *einbasische*, *zweibasische* und *dreibasische* Säuren.

Die Weinsäure ist nach Liebig eine zweibasische Säure $= C_8H_4O_{10} + 2HO$ oder $= C_8H_4O_{12} + 2H$; die Citronensäure eine dreibasische $= C_{12}H_5O_{14} + 3H$; Cyansäure ist eine einbasische Säure $= CyO + HO$ oder $CyO_2 + H$, cyansaures Kali $= CyO_2 + K$ (analog der Schwefelblausäure und dem Schwefelcyankalium $= CyS_2 + H$ und $CyS_2 + K$); Knallsäure ist eine zweibasische Säure $= Cy_2O_2 + 2HO$ oder $Cy_2O_4 + 2H$, knallsaures Silberoxydkali $= Cy_2O_4 + (Ag + K)$; Cyanursäure eine dreibasische $Cy_3O_3 + 3HO$ oder $Cy_3O_6 + H_3$; cyanursaures Kali $= Cy_3O_6 + (2H + K)$; cyanursaures Silberoxyd mit 1 und 2 Atomen fixer Basis $= Cy_3O_6 + (2H + Ag)$ und $Cy_3O_6 + (H + 2Ag)$.

Aus den letztern Beispielen geht zugleich hervor, dass in einer mehrbasischen Säure nicht immer aller säurebildende Wasserstoff durch Metall oder alles Wasser durch eine fixe Basis vertreten werden muss; meist können nur durch ein leicht reducirbares Metall alle 3 Atome Wasserstoff ersetzt werden.

Wir haben in dem Voranstehenden diese Theorie der Salze trotz dem, dass sie nicht nur in neuerer Zeit einen allgemeinern Beifall unter den Chemikern gefunden und dass viele nach der alten Theorie unerklärliche oder schwer deutbare Erscheinungen die einfachste Erklärung durch sie finden, doch nicht bei der speciellen Betrachtung der organischen Salze in Anwendung gebracht, da wir das ganze bisherige System wieder umstossen und so gegen die noch ziemlich allgemeine Anschauungsweise hätten verstossen müssen. Wenn es aber unpassend scheinen dürfte, eine weniger brauchbare Theorie einer allgemeiner anwendbaren nur des alltäglichen Gebrauchs halber vorzuziehen, so geben wir Folgendes zur Erwägung: Ueber die Lagerung der Atome selbst werden wir nie etwas Positives erfahren; man kann die Salze kaum anders betrachten, als Körper, in denen die Atome von Säure und Basis gleichmässig an einander gelagert sind und weder Säure noch Basis als gesondert bestehen. Finden wir nun darin einen Unterschied organischer und anorganischer Kör-

per, dass jene nach verschiedenen Richtungen hin spaltbar sind, diese aber meist nur nach einer Richtung, so wird die Theorie sich wohl am meisten der Erfahrung anschliessen, nach welcher man die gewöhnlichsten Zersetzungsproducte, zumal wenn aus diesen der zusammengesetzte Körper wieder hergestellt werden kann, als die nähern Bestandtheile ansieht; demnach möchte es wohl angemessener sein, das schwefelsaure Kali aus Schwefelsäure und Kali, da jenes aus diesen Bestandtheilen gebildet und in sie wieder zerlegt werden kann, zusammengesetzt anzunehmen, als aus Kalium und dem Sulphan (SO_4), welches isolirt gar nicht besteht. Uebrigens müsste die wasserfreie Schwefelsäure (SO_3) sehr viel Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, wenn sie im Stande sein sollte dem Kalium den Sauerstoff zu entziehen. Auf Schwefelsalze, Verbindungen von amphoteren Oxyden, z. B. Zinnoxyden möchte sich diese Theorie schwerlich anwenden lassen.

Andrerseits giebt es in der organischen Chemie auch eine Anzahl Verbindungen, welche sich mit der ältern Lavoisier'schen Theorie nicht in Einklang bringen lassen; hierzu gehören die sogenannten wasserfreien organischen Säuren. Es ist nämlich eine allgemeine Erfahrung, dass die organischen Säuren im isolirten Zustande nicht alles Wassers beraubt werden können und dass sie immer wenigstens 1 Atom sogenanntes basisches Wasser zurückhalten, ganz so, wie dies auch viele anorganische Säuren thun. Es ist nun gelungen, auf Umwegen solche wasserfreie Säuren oder vielmehr ihnen isomere Körper darzustellen, die, obwohl sie mehr oder weniger leicht in die gewöhnlichen wasserhaltigen Säuren übergehen können, doch durch mancherlei Eigenschaften und namentlich durch Mangel an Acidität sich von jenem wasserhaltigen unterscheiden. Man hat ihnen daher eine andre theoretische Zusammensetzung zugedacht, als wir in den wasserhaltigen Säuren anzunehmen gewohnt sind; man glaubt nämlich, dass in ihnen der Wasserstoff (welchen man nach der geläufigen Anschauungsweise zum Wasser rechnet) durch ein niedres Oxyd desselben Kohlenwasserstoffs, der in der Säure angenommen wird, ersetzt werden könne, z. B. wasserfreie Essigsäure $= C_4H_3 . O_3$ besteht aus $C_4H_3O_4$ (Acetan) und enthält anstatt des Wasserstoffs der gewöhnlichen Essigsäure ($C_4H_3O_4 . H$) oder des Kaliums des essigsauren Kalis ($C_4H_3O_4K$) das Atomaggregat $C_4H_3O_2$; ebenso betrachtet man die wasserfreie Baldriansäure nicht als $C_{10}H_9O_3$, sondern als $C_{10}H_9O_4 . C_{10}H_9O_2$. Dass diese Anschauungsweise sehr viel für sich hat, geht besonders daraus hervor, dass man jene niedere Oxydationsstufe durch andre analoge ersetzen kann, so z. B. in der wasserfreien Essigsäure das Aggregat $C_4H_3O_2$ durch Benzoyl $C_{14}H_5O_2$; man erhält dann einen Körper, der durch geeignete Behandlung in Essigsäure und Benzoësäure zerfällt. Wie also im Eisenoxydoxydul das Eisenoxydul durch Talkerde, Manganoxydul u. s. w. vertreten werden kann, so in der wasserfreien Essigsäure oder dem essigsauren Acetat das Acetyl ($C_4H_3O_2$) durch Benzoyl ($C_{14}H_5O_2$).

Die organischen Säuren sind theils die Producte organischer Processe in Pflanzen und Thieren, theils erzeugen sie sich erst nach dem Absterben der Organismen durch Einwirkung der Atmosphaere; man zählt zu den organischen Säuren auch diejenigen, die sich erst durch chemische Operationen aus organischen Stoffen erzeugen; es lässt sich jedoch zwischen diesen und jenen durchaus nicht eine Grenze ziehen, da sehr viele der künstlich durch Zersetzung organischer Stoffe erzeugten Säuren sich auch in lebenden Körpern, als Producte der in diesen vor sich gehenden Processe, vorgefunden haben; einige kommen allgemeiner verbreitet in den Organismen

vor, andere nur in einzelnen Theilen oder Familien derselben; viele findet man frei, andre an Mineral- oder Pflanzenbasen gebunden.

Wir haben schon in dem Obigen angedeutet, dass viele der organischen Körper sich ihrer Constitution und ihren chemischen Eigenschaften nach in einzelne Gruppen eintheilen lassen; dies gilt insbesondere von den organischen Säuren. Die Gruppen, in welche wir in dem Folgenden die organischen Säuren zu spalten versuchten, sind nach dem heutigen Stande unsrer Kenntnisse bald mehr bald weniger wissenschaftlich scharf begrenzt; ja mancher Gruppe Glieder hängen ziemlich lose zusammen; jedoch hofften wir durch ihre Zusammenstellung wenigstens für die Uebersichtlichkeit etwas zu gewinnen. Folgendes sind die Gruppen, die wir in unsrer Beschreibung der organischen Säuren aufzustellen versucht haben; man wird sogleich übersehen, dass ihre Glieder bald homolog constituirte, bald nur analog zusammengesetzte, bald auch in ihren physischen und einigen chemischen Eigenschaften ähnliche Körper enthalten.

1. Fettsäuregruppe . . = $C_n H_{n-1} O_3 . HO$.
 a. Flüchtige Fettsäuren.
 b. Feste Fettsäuren.
2. Bernsteinsäuregruppe = $C_n H_{n-2} O_3 . HO$.
3. Oelsäuregruppe . . . = $C_n H_{n-3} O_3$ oder $O_5 . HO$.
4. Benzoësäuregruppe . = $C_n H_{n-9} O_3$ oder $O_5 . HO$.
5. Milchsäuregruppe . . = $C_n H_{n-1} O_5 . HO$.
6. Gepaarte Säuren.
 A. Stickstofffreie.
 a. Leicht in Paarlinge zerfallende.
 b. Gerbsäuren.
 c. Ohne gemeinsamen Charakter.
 B. Stickstoffhaltige.

Obgleich wir bei Betrachtung der einzelnen Gruppen noch auf die theoretische Constitution derselben zurückkommen, so sei doch hier wenigstens im Allgemeinen bemerkt, dass man die vier ersten der hier genannten Gruppen sämmtlich als gepaarte Oxalsäuren zu betrachten geneigt ist, deren Paarlinge für jede einzelne Gruppe eine gewisse Anzahl analoger Kohlenwasserstoffe bilden (C_nH_{n+1}, C_nH_n, C_nH_{n-1} und C_nH_{n-7}). Die speciellen Gründe für diese Hypothese werden aus der allgemeinen Betrachtung der ersten Säuregruppe klar werden. Mit gleichem Rechte müssen eigentlich auch die Säuren aller andern Gruppen als gepaarte angesehen werden; so sieht man z. B. die fünfte Gruppe als Paarungen von Ameisensäure mit Oxyden gewisser Kohlenwasserstoffe an = $(C_n H_n O_2)^\frown C_2 HO_3$. Wir haben aber gewissermaassen unlogischer Weise noch eine besondere Gruppe gepaarter Säuren gebildet; diese umfasst alle jene Säuren, bei denen der Paarlingscharakter deutlicher noch als bei den

frühern Gruppen hervortritt, ohne dass sie jedoch einer der frühern eingereiht werden könnten. — Noch sollten wir hier einige eigenthümliche Verbindungsweisen der organischen Säuren oder Radicale mit Chlor, Brom u. s. w. so wie mit Stickstoff und Amid in nähern Betracht ziehen; allein, indem wir die Amidverbindungen, Nitrile u. s. w. unmittelbar an die erste Gruppe anknüpfen, erhalten wir eine bessere Uebersicht und Einsicht in die betreffenden Gegenstände.

I. Fettsäuregruppe $= C_n H_{n-1} O_3 . HO$.

Die Säuren dieser Gruppe haben das Eigenthümliche, dass sie in ihrem isolirten d. h. basenfreien Zustande auf ein Multiplum eines dem ölbildenden Gase polymeren Kohlenwasserstoffs 4 At. Sauerstoff enthalten; in ihrer Verbindung mit Basen verlieren sie (der althergebrachten Salzbildungstheorie zufolge) 1 At. Wasser, so dass das entstandene Salz eine Säure enthält, in welcher 3 At. Sauerstoff mit einem Kohlenwasserstoffe verbunden sind, dessen Wasserstoff immer ein Aequivalent weniger beträgt, als nothwendig wäre, um mit dem Kohlenstoff gerade ölbildendes Gas zu erzeugen. Der neuern Theorie nach würde man sie als Körper zu betrachten haben, in welchem je 4 At. Sauerstoff mit jenen polymeren Kohlenwasserstoffen so verbunden seien, so dass bei der Vereinigung mit Basen an die Stelle eines Aequivalents Wasserstoff jener polymeren Verbindung ein Aeq. Metall tritt und, wie bei den Wasserstoffsäuren, gleichzeitig Wasser gebildet wird.

Die Zahl der hierher gehörigen bekannten Säuren ist ziemlich bedeutend; es lässt sich aber aus dem Folgenden schliessen, dass deren Zahl durch spätere Forschungen noch erheblich vermehrt werden wird; die bis jetzt mehr oder weniger genau untersuchten lassen wir hier mit den verschiedenen Zusammensetzungsformeln folgen:

Ameisensäure . . $= C_2 H\ O_3 . HO = (CH)_2 . O_4$.
Essigsäure $= C_4 H_3 O_3 . HO = (CH)_4 . O_4$.
Metacetonsäure . $= C_6 H_5 O_3 . HO = (CH)_6 . O_4$.
Buttersäure . . . $= C_8 H_7 O_3 . HO = (CH)_8 . O_4$.
Baldriansäure . . $= C_{10} H_9 O_3 . HO = (CH)_{10} . O_4$.
Capronsäure . . . $= C_{12} H_{11} O_3 . HO = (CH)_{12} . O_4$.
Oenanthsäure . . $= C_{14} H_{13} O_3 . HO = (CH)_{14} . O_4$.
Caprylsäure . . . $= C_{16} H_{15} O_3 . HO = (CH)_{16} . O_4$.
Pelargonsäure . . $= C_{18} H_{17} O_3 . HO = (CH)_{18} . O_4$.
Caprinsäure . . . $= C_{20} H_{19} O_3 . HO = (CH)_{20} . O_4$.

Cocinsäure	$= C_{22}H_{21}O_3 . HO$	$= (CH)_{22} . O_4$.
Laurostearinsäure	$= C_{24}H_{23}O_3 . HO$	$= (CH)_{24} . O_4$.
Myristinsäure . .	$= C_{26}H_{25}O_3 . HO$	$= (CH)_{26} . O_4$.
Stillistearinsäure .	$= C_{30}H_{29}O_3 . HO$	$= (CH)_{30} . O_4$.
Cetylsäure / Palmitinsäure . .	$= C_{32}H_{31}O_3 \; HO$	$= (CH)_{32} . O_4$.
Margarinsäure . .	$= C_{34}H_{33}O_3 . HO$	$= (CH)_{34} . O_4$.
Stearinsäure / Bassiasäure . .	$= C_{36}H_{35}O_3 . HO$	$= (CH)_{36} . O_4$.
Behensäure . . .	$= C_{42}H_{41}O_3 . HO$	$= (CH)_{42} . O_4$.
Cerotinsäure . . .	$= C_{54}H_{53}O_3 . HO$	$= (CH)_{54} . O_4$.
Melissinsäure . .	$= C_{60}H_{59}O_3 . HO$	$= (CH)_{60} . O_4$.

Ob die Palmitonsäure $= C_{31} H_{30} O_3$. HO und die Bogsäure $= C_{33}H_{32}O_3 . HO$, in denen die Kohlenstoffatome eine ungerade Zahl bilden, eine solche Zusammensetzung wirklich haben, oder Gemenge verschiedner Säuren sind, muss vorläufig dahingestellt bleiben; wenigstens lassen mehrere theoretische Gründe in die Annahme einer ungeraden Zahl in den Kohlenstoffatomen dieser Säuren gerechte Zweifel setzen.

So analog die genannten Säuren nicht nur rücksichtlich ihrer Zusammensetzung, sondern auch betreffs vieler Eigenschaften sind, so bieten die Anfangs- und Endglieder jener Reihe doch auf den ersten Blick so erhebliche Unterschiede dar, dass man in früherer Zeit diese Säuren, ihren innern Zusammenhang nicht ahnend, in zwei ganz besondern Gruppen behandelte. Es versteht sich von selbst, dass mit der Verminderung der Sättigungscapacität, mit dem Steigen des Atomgewichts gewisse Veränderungen der chemischen wie der physikalischen Eigenschaften verbunden sein müssen; so steigt z. B. der Siedepunkt dieser Säuren proportional dem Atomgewichte, bis derselbe endlich so hoch wird, dass die betreffenden Säuren sich bei solchen Temperaturen unter gewöhnlichen Verhältnissen zersetzen; die Säuren von geringerm Atomgewicht sind ferner bei gewöhnlicher und selbst niederer Temperatur tropfbarflüssig, während sie mit der Zunahme des Atomgewichts dickflüssig, weich und schmierig und endlich fest und wachsartig werden und nur bei höherer Temperatur schmelzen. Obgleich sich demnach in diesen vollkommen homologen Körpern feste und flüssige, flüchtige und nichtflüchtige gegenüber zu stehn scheinen, so lässt sich doch in jener Reihe nicht die Grenze angeben, wo die flüchtigen und flüssigen aufhören und die festen und nicht flüchtigen anfangen. Indessen wird es zum Behufe der Uebersicht über diese Stoffe nicht unpractisch sein, die alte

Eintheilung derselben nach den eben erwähnten Eigenschaften beizubehalten und sie in zwei Unterabtheilungen zu betrachten, nämlich einerseits die flüchtigen Fettsäuren und andrerseits die festen Fettsäuren. Ziemlich willkührlich schliessen wir die Gruppe der flüchtigen lipogenen Säuren mit der Caprinsäure und beginnen die der festen mit der Cocinsäure.

Auf den ersten Blick muss diese Eintheilung in flüchtige und feste Fettsäuren höchst unlogisch erscheinen, und dies ist sie auch; allein wir behalten den alteingebürgerten Ausdruck bei, da wir ausser den genannten noch eine Gruppe von Fettsäuren haben, die flüssig sind, ohne flüchtig zu sein, nämlich die Oelsäure und ähnliche.

Flüchtige Fettsäuren.

Dieselben sind bei mittlerer Temperatur tropfbarflüssig und zwar im wasserwarmen Zustande meist ölartig, erst unter 0^0 erstarren sie krystallinisch; sie sind so flüchtig, dass sie schon bei gewöhnlicher Temperatur stark verdunsten und deshalb einen Augen und Nase mehr oder weniger reizenden Geruch verbreiten; sie sind farblos, haben aber einen eigenthümlich brennenden oder scharfen Geschmack. In Wasser, Alkohol und Aether sind sie fast in jedem Verhältnisse löslich, Lakmus röthen sie stark; sie sind unzersetzt destillirbar; ihre Siedepunkte steigen mit der Zahl der Kohlenwasserstoffatome (auf 2 At . CH um 19^0); in einem ähnlichen Verhältnisse stehen die Dichtigkeiten der Dämpfe dieser Säuren zu der Zahl der Kohlenwasserstoffatome; die Dämpfe dieser Säuren sind übrigens entzündlich, wenn ihnen nicht zu viel Wasserdampf beigemengt ist.

Mit Basen bilden diese Säuren meist auflösliche und zum Theil leicht krystallisirbare Salze. Mit den organischen Halidbasen: Methyloxyd, Aethyloxyd, Amyloxyd, Lipyloxyd, bilden sie sogenannte Halidsalze, welche entweder durch unmittelbare Vereinigung der Säure mit der fraglichen Base oder durch doppelte Wahlverwandschaft entstehen. Die Verbindungen mit den drei erstgenannten Basen sind fast sämmtlich tropfbarflüssig und äusserst flüchtig; ihr Siedepunkt liegt für jede Base um eine bestimmte Anzahl Grade niedriger als der der entsprechenden Säure im wasserärmsten Zustande.

Fast unter keiner Classe von Körpern hat man bis jetzt so viele metamere Stoffe gefunden als unter dieser, z. B. Metacetonsäure $= C_6H_5O_3 . HO$, ameisensaures Aethyloxyd $= C_4H_5O . C_2HO_3$ und essigsaures Methyloxyd $C_2H_3O . C_4H_3O_3$ enthalten gleiche Zahlen der Atome einzelner Elemente $= C_6H_6O_4$, sind also metamer; ebenso Oenanthsäure $= C_{14}H_{13}O_3 . HO$, essigsaures Amyloxyd $= C_{10}H_{11}O . C_4H_3O_3$, capronsaures Methyloxyd $= C_2H_3O . C_{12}H_{11}O_3$ und baldriansaures Aethyloxyd $= C_4H_5O . C_{10}H_9O_3 = C_{14}H_{14}O_4$.

Ehe wir zur Betrachtung der einzelnen dieser Gruppe angehörigen Säuren übergehen, müssen wir noch auf einige allen diesen Säuren gemeinsame Verhältnisse aufmerksam machen, die sich namentlich auf die mit ihnen in näherem Zusammenhange stehenden Stoffe, auf die Reihen homologer Körper, aus denen sie entweder hervorgehen, oder in die sie unter gleichen Bedingungen übergehen, und überhaupt auf ihre innere chemische Constitution beziehen.

Zunächst heben wir hervor, dass, wenn man der Theorie der organischen Radicale folgt, bereits eine Anzahl Stoffe gefunden worden sind, welche als niedere Oxydationsstufen der Kohlenwasserstoffradicale dieser Säuren betrachtet werden können; wir haben dann Körper von der generellen Formel $C_n H_{n-1} O + HO$ [$= (CH)_n O_2$] und $C_n H_{n-1} O_2 . HO$ [$= (CH)_n O_3$]. Die nach der ersten dieser Formeln constituirten Stoffe hat man Oxyde der Säureradicale oder gewöhnlicher noch Aldehyde genannt Diese Körper sind meist tropfbarflüssig, sehr flüchtig und oxydiren sich schnell an der Luft, indem sie in die entsprechenden Säuren übergehen. Man hat bis jetzt folgende Körper dieser Art genauer studirt:

Essigsäurealdehyd . . $C_4 H_3 O . HO$.
Metacetonsäurealdehyd $C_6 H_5 O . HO$.
Buttersäurealdehyd . . $C_8 H_7 O . HO$.
Oenanthsäurealdehyd . $C_{14}H_{13}O . HO$.
Caprinsäurealdehyd . . $C_{20}H_{19}O . HO$.

Diese Aldehyde und die ihnen entsprechenden Körper andrer Säuregruppen, sowie mehrere sauerstoffhaltige aetherische Oele haben die Eigenschaft, mit doppelt schwefligsauren Salzen Verbindungen einzugehen, eine Eigenschaft, welche andern Oxyden von Kohlenwasserstoffen durchaus nicht zukommt.

Man kann diese Eigenschaft der Aldehyde benutzen, um sie von andern ähnlichen Körpern zu trennen, indem man solche Körper mit Lösungen doppeltschwefligsaurer Alkalien von 27 bis 30° Beaumé kalt schüttelt, worauf sich meist sogleich die Verbindung krystallinisch ausscheidet.

Die zwischen diesen Oxyden und den fraglichen Säuren mitten innestehenden Oxydationsstufen $= C_n H_{n-1} O_2 . HO$ sind nur bei wenigen gefunden worden; auch sie gehen durch Oxydation an der Luft leicht in die entsprechenden Säuren über.

Acetylige Säure . . $C_4 H_3 O_2 . HO$.
Oenanthylige Säure $C_{14}H_{13}O_2 . HO$.

Aus den Salzen, namentlich aus den Barytsalzen mehrerer dieser Säuren, hat man durch trockne Destillation den Aldehyden derselben isomere Körper hervorgebracht, zu deren Bezeichnung die Endung *al* gewählt worden ist. Diese Körper bilden ölartige, höchst flüchtige und daher stechend riechende Flüssigkeiten, welche unzersetzt destillirbar sind, sich leicht in Alkohol und Aether, aber nicht in Wasser lösen, weder saure noch basische Eigenschaften besitzen, weniger leicht an der Luft als durch Vermittlung oxydirender Substanzen in die entsprechenden Säuren übergehen, und leicht einen Theil ihres Wasserstoffs mit Chlor vertauschen. Man kennt bis jetzt:

Butyral . $C_8 H_8 O_2$.
Valeral . $C_{10}H_{10}O_2$.
Oenanthal $C_{14}H_{14}O_2$.

Eine andere Reihe von Abkömmlingen dieser Säuren entsteht durch Erhitzen ihrer Salze mit starken Basen, indem hierbei die Säure die Elemente eines Atoms Kohlensäure verliert und in einen Stoff verwandelt wird, der neben einem dem ölbildenden Gase polymeren, aber aus ungeraden Zahlen constituirten Kohlenwasserstoff 1 At. Sauerstoff enthält, z. B. $CaO . C_8H_7O_3 - CO_2 = C_7H_7O$. Zur Bezeichnung dieser Körper hat man die Endung *on* gewählt; sie sind farblose, sehr flüchtige Oele, von durchdringendem Geruch, in Alkohol und Aether leicht löslich, unlöslich in Wasser, leicht entzündlich, nicht mit Säuren oder Basen verbindbar.

Wie bei vielen andern organischen Körpern können auch in diesen Säuren einzelne Atome Wasserstoff durch die entsprechende Anzahl Atome Chlor, Brom oder Iod ersetzt werden, z. B. Chloressigsäure entsteht nach folgender Gleichung: $C_4H_3O_3 . HO + 6 Cl = 3 HCl + C_4Cl_3O_3 . HO$. In der Buttersäure können verschiedene Zahlen von Wasserstoffatomen durch gleiche Chloratome vertreten werden; wir haben daher zwei Chlorbuttersäuren, nämlich $= C_8 (H_5Cl_2) O_3$ und $C_8 (H_3Cl_4) O_3$ zusammengesetzt.

Alle Säuren dieser Gruppe bilden auch Amidverbindungen. Der Ausdruck Amid ist schon aus der anorganischen Chemie bekannt. Das nicht isolirt darstellbare Atomenaggregat H_2N wurde in manchen metallhaltigen Praeparaten gefunden, die durch Behandlung von Metalloxydverbindungen mit Ammoniak entstanden waren. Es wurde dort angenommen, dass das Atom Sauerstoff des Metalloxyds z. B. des Quecksilberoxyds sich mit einem Aeq. Wasserstoff des Ammoniaks zu Wasser verbunden habe und als solches ausgetreten sei, das Metall sich aber mit dem Reste des Ammoniaks $= H_2N$ zu einem sogenannten Amid vereinigt habe. In der organischen Chemie

entstanden die Amide auf ähnliche Weise, nur mit dem Unterschiede, dass hier mehr die sauren Stoffe solche Verbindungen einzugehen geneigt sind. Die Entstehung und Zusammensetzung der organischen Amide kann man sich am besten vergegenwärtigen, wenn man sich vorstellt, dass das hypothetisch wasserfreie Ammoniaksalz der organischen Säure 1 Aeq. Wasser verliert, indem dem Ammoniak 1 Aeq. Wasserstoff und der Säure 1 Aeq. Sauerstoff entzogen wird. So ist Acetamid gleich essigsaurem Ammoniak — 1 Atom Wasser, denn $H_3N \,.\, C_4H_3O_3 - HO = H_2N \,.\, C_4H_3O_2 = C_4H_5NO_2$.

Während die Amide mancher andrer Säuren künstlich durch blosses Erhitzen der Ammoniaksalze oder durch Behandlung der Chlorverbindung mit Ammoniak dargestellt werden, gewinnt man die Amide der Säuren dieser Gruppe am besten aus deren Aethyloxydsalzen und Ammoniak. So entsteht Acetamid, wenn essigsaures Aethyloxyd (Essigaether) mit flüssigem Ammoniak digerirt wird, denn $C_4H_5O \,.\, C_4H_3O_2 + H_3N + C_4H_5O \,.\, HO + H_2N \,.\, C_4H_3O_2$.

Wie aus vorstehender Formel ersichtlich ist, verwandelt sich bei dieser Umwandlung das Aethyloxyd in Oxydhydrat, d. h. Aether in Alkohol; das hierzu nöthige Wasser wird aus 1 Atom Sauerstoff der Essigsäure und 1 Atom Wasserstoff des Ammoniaks gebildet.

Die Amide dieser Säuren sind fest, krystallisirbar, farblos, löslich in Wasser und Alkohol, unzersetzt sublimirbar, ohne Reaction auf Pflanzenfarben und verhalten sich gegen schwache Säuren und Basen meistens indifferent; indessen hat man mit vielen Amiden Verbindungen von Quecksilberoxyd in bestimmten Proportionen herzustellen vermocht. Werden sie aber mit starken Säuren oder Basen behandelt, so zerfallen sie unter Aufnahme von Wasser in Ammoniak und die entsprechende Säure.

Acetamid giebt, mit Aetzkali behandelt, Ammoniak und essigsaures Kali $= C_4H_5NO_2 + KO \,.\, HO = KO \,.\, C_4H_3O_3 + H_3N$.

Sehr charakteristisch ist auch das Verhalten dieser Amide, sowie das aller andern gegen salpetrige Säure: durch Einwirkung dieser Säure werden sie nämlich unter Entwicklung von Stickstoff in die ursprünglichen Säuren verwandelt.

Man kann sich diesen Process so vorstellen, dass durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Amid unter Wasserstoffaufnahme zunächst Ammoniak und die bezügliche organische Säure gebildet werde, das Ammoniak aber in statu nascenti mit der salpetrigen Säure in Wasser und Stickstoff zerfalle, z. B. Acetamid und salpetrige Säure geben Wasser, Essigsäure und Stickstoffgas, denn $C_4H_5NO_2 + NO_3 = C_4H_3O_3 + 2\,HO + 2\,N$.

Die Amide dieser Gruppe zeichnen sich durch eine Eigenschaft aus, die den Amiden der meisten andern Säuren nicht zukommt; mit Kalium behandelt liefern sie nämlich Cyankalium und einen Kohlenwasserstoff. Es gewinnt demnach den Anschein, als sei in diesen Amiden Cyan bereits praeformirt enthalten, zumal da in ihnen wegen ihres Mangels an basischen Eigenschaften ein copulirtes Ammoniak oder dergl. nicht angenommen und auch 1 At. Sauerstoff durch Amid substituirt nicht wohl gedacht werden kann.

Aus diesem Gesichtspunkte hat man das Acetamid als blausauren Holzgeist und das Metacetamid als blausauren Weingeist angesehen wissen wollen; denn $C_4H_5NO_2 = C_2H_4O_2 . H C_2N$ und $C_6H_7NO_2 = C_4H_6O_2 . H C_2N$.

Werden die Amide dieser Säuren mit wasserfreier Phosphorsäure behandelt, so verlieren sie 2 At. Wasser und es bleiben sauerstofffreie, stickstoffhaltige Körper zurück, welche das Radical der Säure und anstatt der 3 At. Sauerstoff 1 Aeq. Stickstoff enthalten; man hat diese Körper Nitrile genannt.

Valeramid und Phosphorsäure bilden wasserhaltige Phosphorsäure und Valeronitril: $C_{10}H_{11}NO_2 + PO_5 = PO_5 . 2 HO + C_{10}H_9N$.

Die eben erwähnte Bereitungsweise dieser Körper gilt fast nur für die Nitrile dieser Gruppe von Säuren; andere werden entweder durch blosses Erhitzen der Ammoniaksalze oder dadurch bereitet, dass die Dämpfe der letztern über erhitzten Aetzkalk geleitet werden. Einige jener Nitrile hat man auch unter den Zersetzungsproducten gefunden, welche sich bei der Behandlung thierischer Substanzen durch oxydirende Mittel bilden.

Die Nitrile sind ölige, sehr flüchtige Flüssigkeiten, von eigenthümlichem Geruche, in Wasser weniger löslich als in Alkohol und Aether, unzersetzt destillirbar, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, und vereinigen sich nicht mit Säuren zu Salzen. Nur mit Schwefelwasserstoff vereinigen sie sich unmittelbar und nehmen davon 2 Aeq. auf, so dass schwefelhaltige, den Amiden analoge Stoffe daraus hervorgehen, z. B. Benzonitril bildet mit Schwefelwasserstoff Schwefelbenzamid, welches dem Benzamid analog ist: $C_{14}H_5N + 2 HS = C_{14}H_7NS_2 \backsim C_{14}H_7NO_2$. Durch Alkalien so wie durch starke Säuren werden die meisten Nitrile in ihre Ursprungstoffe, d. h. in Ammoniak und die bezügliche Säure unter Aufnahme von 3 At. Wasser zerlegt, z. B. Valeronitril: $C_{10}H_9N + 3 HO = H_3N + O_{10}H_9O_3$.

Mehrere Eigenschaften und besonders Zersetzungsweisen der Nitrile deuten darauf hin, dass sie ihrer innern chemischen Constitution nach nicht etwa als Verbindungen der entsprechenden Säureradicale mit Stickstoff be-

trachtet werden können, sondern vielmehr als Cyanverbindungen gewisser Kohlenwasserstoffe, von denen aus ein neues Licht über die theoretische Zusammensetzung der Säuren dieser Gruppe verbreitet wird.

Ziehen wir nämlich zuerst die Nitrile der einfachsten Säuren dieser Gruppe: der Ameisensäure, Essigsäure und Metacetonsäure in Betracht, so stellt sich heraus, dass dieselben eigentlich längst bekannte Körper sind, die aber keineswegs unter dem Gesichtspunkte der Nitrile betrachtet wurden noch zu betrachten sind. Das Nitril der Ameisensäure müsste = C_2HN constituirt sein; dieses aber ist die Zusammensetzung der Blausäure, welche bekanntlich ganz analog den Nitrilen durch Erhitzen von ameisensaurem Ammoniak unter Ausscheidung dreier Atome Wasser entsteht. Die Cyanwasserstoffsäure kann aber ebenfalls wie die Nitrile sehr leicht in Ammoniak und die entsprechende Ameisensäure verwandelt werden.

Bringt man ferner zur Darstellung des Nitrils der Essigsäure Acetamid mit wasserfreier Phosphorsäure zusammen, so bildet sich ebenfalls ein schon länger bekannter und als anders constituirt betrachteter Körper, nämlich Cyanmethyl; denn $C_4H_3N = C_2H_3 . C_2N$. Ganz ebenso verhält es sich mit dem Nitril der Metacetonsäure; dieses entspricht dem Cyanaethyl, denn $C_6H_5N = C_4H_5 . C_2N$. Man kam nun auf den Gedanken die Metacetonsäure aus dem durch Destillation von schwefelsaurem Aethyloxydkali und Cyankalium bereiteten Cyanaethyl durch Behandlung mit Kalilauge darzustellen; und der Versuch gelang vollkommen, indem das Cyanaethyl (ganz entsprechend der Eigenschaft besagter Nitrile) sich unter Aufnahme von 3 At. Wasser in Ammoniak und Metacetonsäure schied, nach der Formel $C_4H_5 . C_2N + 3\,HO = H_3N + C_6H_5O_3$. In ähnlicher Weise hat man aus Cyanamyl und Kali die Capronsäure dargestellt: $C_{10}H_{11} . C_2N + 3\,HO = H_3N + C_{12}O_{11}O_3$.

Nach diesen Thatsachen lag der Gedanke nahe, auch die übrigen bis jetzt bekannten Nitrile der Säuren dieser Gruppe als Verbindungen von Cyan mit einem Radical der Aethergruppe angehöriger Halidbasen anzusehen, d. h. mit einem Kohlenwasserstoff, in welchem ebenfalls eine grosse Zahl Kohlenstoffatome und die nächst höhere ungerade Zahl Wasserstoffatome enthalten sind. So lassen diese Stoffe sich nach folgender arithmetischer Proportion übersehen:

Nitril der Ameisensäure = Cyanwasserstoff = $H . C_2N$.
- - Essigsäure = Cyanmethyl = $C_2H_3 . C_2N$.
- - Metacetonsäure = Cyanaethyl . . = $C_4H_5 . C_2N$.

Butyronitril = Cyanpropyl = $C_6H_7 . C_2N$.
Valeronitril = Cyanvalyl . = $C_8H_9 . C_2N$.

Während in den ersten drei Verbindungen die Existenz des Cyans als nachgewiesen betrachtet werden konnte, glaubte man auch das Bestehen solcher Kohlenwasserstoffe wie C_6H_7 und C_8H_9 nachweisen zu müssen, und dies ist in der That gelungen, indem man die Kalisalze der den beiden letztgenannten Nitrilen entsprechenden Säuren, der Buttersäure und Baldriansäure, einem elektrischen Strome aussetzte; neben andern Producten erhielt man dann den Kohlenwasserstoff C_6H_7 und C_8H_9. Durch weitere Untersuchungen, z. B. durch Zerlegung des Cyanaethyls mittelst Kalium, wies man auch die Existenz der Radicale des Holzaethers und Weinaethers: C_2H_3 und C_4H_5 nach. Durch diese die Nitrile jener Säuren betreffenden Thatsachen wird man fast unwillkührlich zu der Ansicht geführt, die Säuren dieser Gruppen als gepaarte Oxalsäuren zu betrachten, d. h. als solche Säuren, in welchen Oxalsäure mit einem der genannten Kohlenwasserstoffe = C^nH_{n+1} so verbunden ist, dass an der Sättigungscapacität der Oxalsäure nichts geändert ist.

Für diese Ansicht sprechen noch folgende Thatsachen:

Die Buttersäure sowie die Baldriansäure zerfallen unter dem Einflusse des galvanischen Stroms nach Aufnahme eines Atomes Sauerstoff in 2 Aeq. Kohlensäure und den bezüglichen Kohlenwasserstoff.

Cyan zerfällt bekanntlich mit Wasser in Oxalsäure und Ammoniak ($C_2N + 3\,HO = H_3N + C_2O_3$); umgekehrt bildet sich beim Erhitzen von oxalsaurem Ammoniak neben Oxamid Cyan. Die Entstehung und Zersetzung des Valeronitrils lässt sich demnach theoretisch auf folgende Weise fassen: Ist die Baldriansäure eine mit dem Kohlenwasserstoff C_8H_9, Valyl, copulirte Oxalsäure, so wird die letztere bei der Umwandlung des Ammoniaksalzes in Nitril in Cyan verwandelt, welches mit dem Paarling C_8H_9 verbunden bleibt und so die empirische Zusammensetzung des Valeronitrils giebt. Wird daher das letztere, als Cyanvalyl betrachtet, durch Alkalien zersetzt, so verwandelt sich das copulirte Cyan, ganz wie isolirtes, in Ammoniak und Oxalsäure, die dann mit der Copula C_8H_9 verbunden bleibt.

Nach dieser Anschauungsweise müssten die Säuren dieser Gruppe also folgendermaassen constituirt betrachtet werden:

Ameisensäure = Wasserstoffoxalsäure = H . C_2O_3.
Essigsäure = Methyloxalsäure = $C_2H_3 . C_2O_3$.
Metacetonsäure = Aethyloxalsäure . = $C_4H_5 . C_2O_3$.

Buttersäure = Propyloxalsäure . . . = $C_6H_7 . C_2O_3$.
Baldriansäure = Valyloxalsäure . . . = $C_8H_9 . C_2O_3$.
Capronsäure = Amyloxalsäure . . . = $C_{10}H_{11} . C_2O_3$.

Es knüpft sich an diese Auffassungsweise der Constitution jener Säuren noch eine andere Betrachtung, welche sich auf die Entstehung dieser homologen Säuren aus der Reihe der aetherartigen homologen Halidbasen bezieht. Die generelle Formel der Halidbasen: des Methyloxyds, Aethyloxyds, Amyloxyds ist gleich $C_n H_{n+1} O$, die dieser Säuren war $C_n H_{n-1} O_3$; man hat die Entstehung der Säuren aus den correspondirenden Halidbasen meist durch einfache Aufnahme von 4 Atomen Sauerstoff und Abgabe von 2 Atomen Wasser erklärt, z. B. die Umwandlung des Aethyloxyds in Essigsäure, allein es muss, wenn die obigen durch einfache Induction gewonnenen Schlüsse richtig sind, angenommen werden, dass z. B. bei der Umwandlung des Aethyloxyds in Essigsäure das Atomaggregat C_2H_2 aus dem Radical des Aethyloxyds C_4H_5O austritt, sich mit 4 Atomen hinzutretenden Sauerstoffs und 1 Atom des Aethyloxyds zu Wasser und Oxalsäure vereinigt, welche verbunden mit dem Radical der nächstniedern Halidbasis, dem Methyl, die Essigsäure darstellt.

Amyloxyd giebt Valyloxalsäure: $(C_{10}H_{11})O + 4O = 2HO + (C_8H_9) . C_2O_3$.
Valyloxyd giebt Propyloxals.: $(C_8 H_9)O + 4O = 2HO + (C_6H_7) . C_2O_3$.
Propyloxyd giebt Aethyloxals.: $(C_6 H_7)O + 4O = 2HO + (C_4H_5) . C_2O_3$.
Aethyloxyd giebt Methyloxals.: $(C_4 H_5)O + 4O = 2HO + (C_2H_3) . C_2O_3$.

Da mehrere jener Radicale nach den oben angegebenen Methoden nicht im isolirten Zustande hergestellt werden konnten, indem sich Kohlenwasserstoffe niederer Ordnung bildeten, und da andrerseits für manche solcher Radicale zwei ihnen isomer construirte Stoffe, von denen doch immer nur einer das wahre Radical hätte sein können, hergestellt worden sind, so würde man wohl noch einige Zweifel darüber hegen können, ob überhaupt solche Radicale in genannten Säuren als praeformirt anzunehmen seien, und ob diese wirklich die Stelle des einfachen Wasserstoffs, wie hier den der Ameisensäure, zu vertreten vermöchten. Allein die in neuerer Zeit so ausgedehnten Untersuchungen über die organischen Basen, auf die wir später ausführlicher eingehen werden, haben die Wiederkehr dieser den Wasserstoff ersetzenden Kohlenwasserstoffe in den mannigfachsten organischen Verbindungen mit einer theoretischen Sicherheit dargethan, wie wir uns deren nur selten in der organischen Chemie erfreuen können. Kann man also kaum mehr seinen Beifall der Ansicht versagen, dass jene Kohlenwasserstoffe ($= C_n H_{n+1}$) wahre Elemente der organischen Natur sind, welche namentlich an die Stelle von Wasserstoff treten, und auch durch selbigen ersetzt werden können, so ist auch nicht daran zu zweifeln, dass die fraglichen Säuren jene Radicale in Verbindung mit 2 At. Kohlenstoff und 3 At. Sauerstoff enthalten. Ist nun aber auf der einen Seite die Existenz jener Kohlenwasserstoffradicale ziemlich ausser Zweifel gesetzt, so könnte doch

das Vorhandensein von Oxalsäure, als solcher, in jenen Säuren bezweifelt werden, und zwar nicht ohne Grund; denn abgesehn davon, dass Manchem eine Verbindung von Wasserstoff mit Oxalsäure (in der Ameisensäure) nicht recht übereinstimmend mit sonstigen chemischen Thatsachen scheinen möchte, so weist das Vorkommen niederer Oxydationsstufen jener Säuren (der sogenannten Aldehyde, der acetyligen Säure u. s. w.) darauf hin, dass hier wohl noch ein anderes Verhältniss obwalten möge, als das einer einfachen Verbindung jener Radicale mit Oxalsäure. Man hat daher die frühere Ansicht dahin wesentlich abgeändert, dass man die vorerwähnten Radicale als copulirt mit je 2 At. Kohlenstoff betrachtet, so dass also der Sauerstoff in jenen Säuren und ihren niedern Oxyden an den Typus: $(C_nH_{n+1})\frown C_2$ angelagert gedacht werden muss, z. B. Ameisensäure = $H\frown C_2 . O_3$, Acetyloxyd = $(C_2H_3)\frown C_2 . O$, acetylige Säure = $(C_2H_3)\frown C_2 . O_2$. So viel Auffallendes nun auch für den ersten Blick eine solche Paarung von einem Doppelatom Kohlenstoff haben mag, so umfasst diese Hypothese doch die für jetzt vorliegenden Thatsachen am einfachsten; wir stossen gerade unter den in der neuern organischen Chemie bekannt gewordenen Stoffen sehr häufig auf Körper, die ein solches Doppelatom Kohlenstoff, mit Kohlenwasserstoffen gepaart zu enthalten scheinen; so finden wir das bekannte Radical Phenyl ($C_{12}H_5$) in der Benzoësäure mit 2 At. Kohlenstoff gepaart = $(C_{12}H_5)\frown C_2 . O_3$; das Benzonitril betrachten wir demnach als $(C_{12}H_5)\frown C_2 . N$, wie das Valeronitril als $(C_8H_6)\frown C_2 . N$. Auch die Kohlenwasserstoffe, welche Multipla von C_2H_2 bilden, scheinen mit C_2 eine Paarung einzugehen, z. B. in der Bernsteinsäure = $(C_2H_2)\frown C_2 . O_3$, Adipinsäure = $(C_4H_4)\frown C_2 . O_3$. Die beste Stütze dürfte aber diese Hypothese in den neuerlich entdeckten Verbindungen von Metallen mit gewissen Kohlenwasserstoffen finden, in den Stibaethyl, Stibmethyl, Telluraethyl u. dergl., wozu auch das längst bekannte Kakodyl gehört; letzteres dürfte zu betrachten sein als $(C_2H_3)_2\frown As$, das Stibaethyl = $(C_4H_5)_2\frown Sb$, Telluraethyl = $(C_4H_5)\frown Te$; diese Stoffe sind bekanntlich durch ihre grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff und ihre Geneigtheit mit diesem, so wie mit andern Verbrennungsunterhaltern Verbindungen einzugehn, den Metallen ausserordentlich ähnlich, obgleich sie selbst erst aus dem fraglichen Kohlenwasserstoffradical und dem Metall hervorgegangen sind; man muss demnach hier eine Paarung beider zu einem zusammengesetzten Radical annehmen.

Die grosse Analogie dieser gepaarten Radicale mit den oben erwähnten aus $(C_nH_{n+1})\frown C_2$ gepaarten Radicalen, springt von selbst in die Augen.

Dass die sogenannten wasserfreien Säuren dieser Gruppe nicht wirklich als solche, sondern vielmehr als Wasserstoffsäuren (nach der Davy'schen Theorie) zu betrachten sind, in welchen der Wasserstoff durch eine niedere Oxydationsstufe ersetzt ist, wurde bereits oben S. 251 erwähnt. Die wasserfreie Essigsäure war nach dieser Anschauungsweise Essigsäurehydrür ($C_4H_3O_4 . H$), deren Wasserstoff durch acetylige Säure ($C_4H_3O_2$) ersetzt war, also ($C_8H_6O_6$ oder $C_4H_3O_4 . C_4H_3O_2$. Man gewinnt diese „wasserfreien Säuren" dadurch, dass man ihr Kalisalz mit Phosphoroxychlorid (PCl_3O_2) behandelt; dabei bildet sich phosphorsaures Kali, Chlorkalium und die wasserfreie Säure; man kann sich diesen Process so vorstellen, dass zunächst 3 At. essigsaures Kali mit dem Phosphoroxychlorid basisch phosphorsaures Kali und 3 At. Acetylchlorid bilden ($3\ KO . C_4H_3O_3 + PCl_3O_2 = PO_5 . 3\ KO + 3\ C_4H_3ClO_2$); das Acetylchlorid zersetzt sich aber mit noch 1 At. essigsaurem Kali in Chlorkalium und Essigsäureacetat ($KO . C_4H_3O_3 + C_4H_3ClO_2 = KCl + C_4H_3O_4 . C_4H_3O_2$). Die früher (S. 253) erwähnten Doppelverbindungen dieser Art mit verschiedenen Radicalen erhält man, wenn man das wasserfreie Kalisalz der einen Säure mit dem Oxychlorid eines andern Kohlenwasserstoffs behandelt, z. B. baldriansaures Kali mit Benzoylchlorid ($KO . C_{10}H_9O_3 + C_{14}H_5ClO$) giebt Chlorkalium und Benzoylvalerianat ($KCl + C_{14}H_5O_2 . C_{10}H_9O_3$).

Die dieser Gruppe angehörigen Körper dieser Art bilden ölige wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeiten, von nicht unangenehm aromatischem Geruche; bei höhern Kältegraden erstarren sie krystallinisch; an der Luft und beim Kochen mit Wasser verwandeln sie sich nur sehr allmählich in die gewöhnlichen wasserhaltigen Säuren; beim Kochen und noch mehr beim Zusammenschmelzen mit Kali gehen sie in die gewöhnlichen Säuren über. Diese Körper geben mit Ammoniak die entsprechenden Amide und mit Anilin die Anilide.

Ameisensäure. $\bar{Fo} . C_2HO_3 + HO$.

Diese Säure, deren theoretische Formel nach dem Obigen $= H^\frown C_2 . O_3$ ist, findet sich zwar bereits gebildet in den Ameisen, in den Wachholderbeeren und in den Nadeln mehrerer Pinusarten, in geringen Mengen auch im Blute und Muskelsafte, besonders aber im Schweisse; allein weit häufiger tritt sie als künstliches Zersetzungsproduct auf; bei der Behandlung

von stickstofffreien Substanzen sowohl als stickstoffhaltigen mit oxydirenden Mitteln, wie Braunstein und Schwefelsäure, Uebermangansäure, Chromsäure u. dergl. findet sie sich unter den Zersetzungsproducten in grösserer oder geringerer Menge; beim Verwittern von Braunkohlen und einigen andern Verwesungsprocessen ist ihre Entwicklung beobachtet worden.

Aus den Körnern, in denen diese Säure praeformirt vorkommt, lässt sie sich leicht durch Destillation mit Wasser darstellen; gewöhnlich wird sie durch Destillation eines Gemenges von 10 Th. Weinsäure, 14 Th. Braunstein, 15 Th. concentrirter Schwefelsäure und 30 Th. Wasser erhalten; am besten stellt man sie dar, wenn 100 Grm. doppeltchromsaures Kali und 300 Grm. weisser Zucker in 10 Cubikzoll Wasser gelöst und unter allmählichem Zusatz von 1 Cubikzoll Schwefelsäure destillirt werden. Um die Säure möglichst wasserfrei zu erhalten, zersetzt man ameisensaures Bleioxyd mittelst Schwefelwasserstoff.

Die Ameisensäure (das sogenannte erste Hydrat derselben) ist eine farblose Flüssigkeit, von eigenthümlichem Geruche, erstarrt bei — 1° und siedet bei + 99°, spec. Gew. 1,2353, hat im Uebrigen alle Eigenschaften dieser Gruppe von Säuren; durch concentrirte Schwefelsäure wird sie in Wasser und Kohlenoxyd zerlegt; Silberoxyd und Quecksilberoxyd werden von ihr beim Erwärmen reducirt.

Ihr zweites Hydrat (= 48,35% oder 2 At. Wasser enthaltend) hat ein spec. Gewicht = 1,1104, erstarrt noch nicht bei — 15°, siedet bei + 106°.

Die Salze der Ameisensäure sind sämmtlich auflöslich; mit den Alkalien bildet sie auch saure Salze. Ameisensaures Ammoniak ist bekannt durch seine Zersetzung in Blausäure und Wasser beim Erhitzen ($H_4NO . C_2HO_3 = HC_2N + 4HO$).

Formyl.

In der Ameisensäure hat man ein Radical = $H^\frown C_2$, **Formyl** genannt, angenommen; isolirt ist dasselbe noch nicht dargestellt worden; allein man kennt Verbindungen desselben mit Chlor, Brom, Iod und Schwefel, in welchen der Sauerstoff der Ameisensäure durch aequivalente Mengen jener Elemente vertreten ist. Formyloxydhydrat und formylige Säure sind zur Zeit unbekannt.

Formylsuperchlorid, *Chloroform*, C_2HCl_3 oder $H^\frown C_2 . Cl_3$, wird erhalten, wenn 10 Theile Chlorkalk mit 30 Theilen Wasser und 1 Theil 80% haltigem Weingeist gemengt und destillirt werden, das Destillat wird über Aetzkalk rectificirt; es ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, spec. Gewicht = 1,480, siedet bei + 60°, lässt sich nicht entzünden; löst sich in Alkohol und Aether,

nicht in Wasser; unter letzterem zersetzt es sich nicht, wohl aber bei Zutritt von Luft und Licht; mit Kalihydrat, das in Alkohol gelöst ist, gekocht, bildet es Ameisensäure und Chlorkalium.

Essigsäure. $\bar{A}$. $C_4H_3O_3.HO$.

Diese Säure, auch *Methyloxalsäure* oder *Acetylsäure* genannt, $(C_2H_3)^\frown C_2.O_3$, bildet sich hauptsächlich bei der sauren Gährung aus spirituösen Flüssigkeiten, bei der trocknen Destillation von Vegetabilien, bei der Behandlung ebenderselben mit concentrirter Schwefelsäure, durch Oxydation des Alkohols an der Luft mittelst fein zertheilten Platins, durch Oxydation der Fette und Gallenstoffe mit Salpetersäure und bei vielen andern Zersetzungsprocessen vegetabilischer und animalischer Substanzen. In geringen Mengen findet sie sich auch in thierischen Flüssigkeiten praeformirt, z. B. im Blute, in dem Fleischsafte und besonders im Schweisse.

Um reine Essigsäure zu erhalten, sättigt man die durch trockne Destillation des Holzes oder durch Gährung weingeisthaltiger Flüssigkeiten entstandenen Producte mit Basen, lässt die Salze krystallisiren, reinigt sie durch mässiges Erhitzen oder Behandlung mit Thierkohle und destillirt von dem mit Schwefelsäure übergossenen Salze die Essigsäure ab.

Die concentrirte Essigsäure, *Alkohol aceti*, ist eine farblose Flüssigkeit, von scharf saurem Geschmack und stechendem Geruch; unter $+ 16^0$ bildet sie eine blättrige Krystallmasse, hat ein spec. Gew. $= 1{,}080$, und siedet bei 117.3^0; mit 2 At. Wasser verbunden, ist ihr spec. Gew. $= 1{,}078$, ihr Kochpunkt 104^0; die concentrirte Säure raucht an der Luft, zieht Wasser an, die übrigen Eigenschaften hat sie mit denen aller Säuren dieser Gruppe gemein.

Die Essigsäure verbindet sich mit Basen zu auflöslichen, grösstentheils leicht krystallisirbaren **Salzen**; durch Glühen verlieren dieselben zum Theil Essigsäure, meist aber entwickeln sie eine aetherartige Flüssigkeit, *Aceton* oder *Essiggeist*, während ein kohlensaures Salz zurück bleibt. Von sauren essigsauren Salzen kennt man nur ein Kalisalz, dagegen ist die Essigsäure sehr geneigt basische Salze zu bilden.

Man erkennt die Essigsäure in ihren Salzen an dem Geruche, den diese, mit Schwefelsäure übergossen, entwickeln, und an der Reaction gegen Quecksilberoxydul und Eisenoxydsalze; erstere scheiden aus den Lösungen essigsaurer Salze allmählich silberglänzende Schuppen aus, letztere färben die Flüssigkeit gelbroth (siehe pag. 232).

Salze.

Essigsaures Kali, $KO . \bar{A}$, *Terra foliata tartari*, wird durch Sättigen von destillirtem Essig mit kohlensaurem Kali oder Zersetzen von essigsaurem Bleioxyd mit kohlensaurem oder schwefelsaurem Kali erhalten; es krystallisirt nur schwierig in farblosen Säulen oder Schuppen, zerfliesst sehr leicht an der Luft, schimmelt und zersetzt sich in kohlensaures Kali.

Essigsaures Natron, $NaO . \bar{A}$, *Terra foliata tartari crystallisabilis*, durch Sättigen von Essig mit kohlensaurem Natron und öfteres Umkrystallisiren erhalten, krystallisirt in schiefen rhombischen Säulen, bei freiwilligem Verdunsten mit 9 At., beim Erkalten heisser Lösungen mit 6 At. Wasser, verwittert in warmer Luft, löst sich in Wasser und Alkohol.

Essigsaures Ammoniak, $H_3N . \bar{A} . HO$; durch Sublimiren von essigsaurem Kali mit Salmiak erhält man es in fester Gestalt; flüssig (*Liquor Mindereri*) durch Neutralisiren von kohlensaurem Ammoniak mit concentrirtem Essig; es kann nur schwierig krystallisirt erhalten werden, ist von stechend salzigem Geschmack und obstähnlichem Geruch, verliert beim Abdampfen etwas Ammoniak.

Essigsaurer Baryt krystallisirt mit 1 Atom Wasser in Prismen, verwittert bald.

Essigsaurer Kalk bildet seidenglänzende, leicht verwitternde Nadeln.

Essigsaure Talkerde ist zerfliesslich, nicht krystallisirbar, ebenso essigsaure Alaunerde, $Al_2O_3 . \bar{A}_3$.

Essigsaures Eisenoxydul bildet blassgrüne, an der Luft verwitternde Säulen.

Essigsaures Eisenoxyd ist eine dunkelrothbraune Flüssigkeit, nicht krystallisirbar, röthet Lakmus.

Essigsaures Bleioxyd, neutrales, $PbO . \bar{A}$, *Bleizucker*, *Saccharum Saturni*, wird aus kupferfreier Bleiglätte und destillirtem Essig, oder Bleiplatten und Essig dargestellt; es krystallisirt mit 3 At. Wasser in vier- und sechsseitigen Säulen, verwittert in trockner Luft, giebt Essigsäure aus und zieht Kohlensäure an; schmilzt leicht in seinem Krystallwasser, löst sich in Wasser und Alkohol.

Erhitzt man Bleizucker bei gelindem Feuer, bis er zu einer porösen Masse erstarrt, so erhält man aus der wässrigen Lösung dieses Rückstands perlmutterglänzende Blättchen, die luftbeständig, in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, alkalisch reagiren und Kohlensäure anziehen; es ist $^2/_3$ essigsaures Bleioxyd $= (PbO)_3 . \bar{A}_2$.

Basisch essigsaures Bleioxyd, $(PbO)_2 . \bar{A}$, *Extractum Saturni*, wird durch Digestion einer Lösung des neutralen Salzes mit Bleiglätte erhalten; es ist eine weisse Salzmasse, in Wasser und schwer in Alkohol löslich; die Auflösung, *Acetum Saturni*, bräunt Curcumaepigment, zieht aus der Luft Kohlensäure an und trübt sich.

Stark basisches essigsaures Bleioxyd, $(PbO)_4 . \bar{A}$, wird durch Digestion des vorigen Salzes mit noch mehr Bleioxyd bereitet; es ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, schiesst aus kochenden Lösungen beim Erkalten in weissen Nadeln an.

Essigsaures Kupferoxyd, neutrales, $CuO.\bar{A}$, *Aerugo destillata;* Kupferoxyd wird in Essigsäure gelöst, beim Abdampfen schiesst es in dunkelgrünen, rhombischen Säulen an, mit 1 Atom Krystallwasser; es verwittert an der Luft, löst sich etwas in Alkohol; an der Luft erhitzt verbrennt es mit intensiv grüner Flamme.

Basisch essigsaures Kupferoxyd, *Grünspan*, ist meist ein Gemenge mehrerer basischen Salze, $(CuO)_3 . \bar{A}_2$, $(CuO)_3 . \bar{A}$ und $(CuO)_2.\bar{A}$; wird gewöhnlich durch Zusammenschichten von Weintrebern mit Kupferplatten, oder aus Essig und metallischem Kupfer erhalten; es kommt in blaugrünen, harten Stücken vor, ist wasserhaltig und wird durch Kochen mit Wasser zersetzt, indem sich neutrales essigsaures Kupferoxyd und halb basisches $[(CuO)_3 . \bar{A}_2]$ auflösen, während drittelessigsaures Kupferoxyd, $(CuO)_3 . \bar{A}$, zurückbleibt.

Amid der Essigsäure, *Acetamid*, $H_2N . C_4N_3O_2$, aus Essigaether und Ammoniak dargestellt, bildet eine weisse, krystallinische, zerfliessliche Masse, die bei 78° schmilzt und bei 221° siedet, schmeckt süsslich erfrischend, mit wasserfreier Phosphorsäure behandelt, verwandelt es sich in Cyanmethyl; nämlich $H_2N . C_4H_3O_2 = 2HO + C_2H_3 . C_2N$ oder Acetonitril $= C_4H_3N$.

Acetyloxydhydrat, *Aldehyd*, *unteracetylige Säure*, *schwerer Sauerstoffaether*, $C_4H_4O_2$ oder $(C_2H_3)\frown C_2 . O . HO$. Dieser Körper bildet sich vorzüglich bei der Behandlung von Alkohol oder Aether mit Körpern, die den Sauerstoff leicht abgeben, z. B. durch Destillation von Weingeist, Braunstein und concentrirter Schwefelsäure, durch Behandlung von Weingeist mit doppelt chromsaurem Kali und Schwefelsäure, durch Einwirkung von Chlor oder Salpetersäure auf das Aethyloxyd und sein Hydrat; auch erzeugt es sich, wenn Aetherdämpfe durch eine schwach rothglühende Glasröhre geleitet werden.

Die Erklärung jener Processe ist aus folgenden Formeln ersichtlich: $C_4H_6O_2 + 2O = 2HO + C_4H_4O_2$, ferner: $C_4H_6O_2 + 2Cl = 2HCl + C_4H_4O_2$, endlich: $C_8H_{10}O_2 = C_2H_4 + C_2H_2 + C_4H_4O_2$.

Zur Darstellung des Acetyloxydhydrats rectificirt man die destillirten Flüssigkeiten über Chlorcalcium, löst sie in der doppelten Menge Aether auf, und leitet trocknes Ammoniakgas durch die Flüssigkeit; das sich ausscheidende Acetyloxydammoniak wird durch wässrige Säuren zersetzt und das dabei sich ausscheidende Oxydhydrat destillirt und über Chlorcalcium entwässert.

Dieser Körper ist farblos, wasserhell, dünnflüssig, von geringer lichtbrechender Kraft, durchdringendem, erstickendem Geruche, spec. Gew. = 0,80092, Siedepunkt = 21,8°; mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar, sowie auch mit heissem Wasser; löst Iod, Schwefel und Phosphor auf, wirkt nicht auf Pflanzenfarben; es lässt sich leicht entzünden und verbrennt mit leuchtender Flamme, geht an der Luft und im Sonnenlichte unter Sauerstoffabsorption bald in Essigsäurehydrat über.

Bringt man das Acetyloxydhydrat mit Ammoniakgas in Berührung, so scheiden sich grosse spitze Rhomboëder von Acetyloxyd-Ammoniak aus; dieselben sind hart, brechen das Licht stark, riechen terpentinähnlich, sind schmelzbar und verflüchtigen sich unzersetzt bei 100°, lösen sich in Wasser und Alkohol, bräunen Curcumaepapier, verbrennen entzündet mit gelber Flamme, färben sich an der Luft und im verschlossenen Raume und entwickeln dabei einen Geruch nach verbrannten Federn.

Beim Aufbewahren verwandelt sich das Acetyloxydhydrat in zwei ihm isomere Körper, einen festen (Metaldehyd) und einen flüssigen (Elaldehyd).

Wird eine wässrige Lösung von Acetyloxydhydrat mit kaustischen, fixen Alkalien digerirt, so scheidet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein brauner Körper aus, der sich in Fäden ziehen lässt, das sogenannte Aldehydharz; dasselbe entsteht auch durch längere Einwirkung von Aetzkali auf Alkohol; es ist in Alkohol und verdünnter Kalilauge löslich.

Wird in mit Eis abgekühltes Aldehyd (wasserfreies) der Dampf von Cyansäure geleitet, so erwärmt sich das Gemisch, entwickelt viel Kohlensäure und bildet endlich eine syrupdicke, allmählich erstarrende Flüssigkeit, in welcher neben Cyamelid und Aldehyd-Ammoniak sich eine neue Säure, Trigensäure, $C_8H_6N_3O_3 . HO$, befindet. Wird jene Masse mit mässig starker Salzsäure gekocht, so krystallisirt beim Erkalten die Trigensäure in kleinen, sternförmig vereinigten Prismen, schmeckt sauer, löst sich schwer in Wasser, nicht in Alkohol, röthet Lakmus, schmilzt beim Erhitzen, verkohlt und entwickelt einen alkalisch reagirenden, Leukolin (s. organische Basen) enthaltenden Dampf.

Digerirt man Acetyloxydhydrat mit Silberoxyd, so wird ein Theil des Silberoxyds ohne Sauerstoffentwicklung reducirt, und zugleich eine Verbindung von Silberoxyd mit einer höhern Oxydationsstufe des Acetyls gebildet; durch Zersetzung dieses Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff erhält man die

Acetylige Säure, *Aldehydsäure*, *Aethersäure*, *Lampensäure*, $C_4H_3O_2 + HO$ oder $(C_2H_3)^\frown C_2 . O_2 . HO$; dieselbe entsteht auch bei Einwirkung von glühendem Platin auf Alkohol und Aetherdämpfe (in der Lampe ohne Flamme), oder wenn Aetherdämpfe durch schwachglühende

Glasröhren geleitet werden. Sie bildet eine farblose Flüssigkeit von stechend saurem Geruch, röthet Lakmus; durch Alkalien wird sie in Essigsäure und Aldehydharz (?) zerlegt; mit sauerstoffreichen Körpern in Berührung gebracht, verwandelt sie sich schnell in Essigsäure.

Die durch die Davy'sche Glühlampe aus Alkohol oder Aether erzeugte Flüssigkeit enthält acetylige Säure, gemengt mit Acetylsäure und Ameisensäure.

Durch Einwirkung von Chlor, Brom, Iod und andern Elementen auf Alkohol, Aether und Naphthen hat man noch eine grosse Anzahl von Zersetzungsproducten dargestellt, deren chemische Constitution in theoretischer Hinsicht noch sehr ungewiss ist; es sind theils Acetylverbindungen, theils Verbindungen, in welchen Sauerstoffatome durch aequivalente Mengen andrer Elemente ersetzt sind; wir thun hier nur der sogenannten *Chloressigsäure* Erwähnung.

Dumas hat Chlor auf krystallisirbare Essigsäure im directen Sonnenlichte einwirken lassen; hierbei entweichen Salzsäure, Kohlensäure und wahrscheinlich ein gasförmiger Chlorkohlenstoff, während Oxalsäure und Chloressigsäure zurückbleiben.

Die Chloressigsäure, $C_4Cl_3O_3 + HO$ oder $(C_2Cl_3)^\frown C_2 . O_3 + HO$, *Chloroxalsäure, Oxalacichlorid, Trichloracetylsäure,* krystallisirt in Rhomboëdern, ist farblos, von schwachem Geruch, bitterlich beissendem Geschmacke, zieht Blasen auf der Haut, zerfliesst sehr schnell an der Luft, wirkt nicht zerstörend auf Pflanzenfarben, schmilzt bei 48°, und lässt sich bei 200° unverändert destilliren; in Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse löslich. Durch Kochen mit Alkalien wird sie zersetzt; in der Kälte lässt sich dieser Körper aber mit Basen zu Salzen verbinden, in denen der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure = 1 : 3 ist.

Werden essigsaure Alkalien, alkalische Erden der trocknen Destillation unterworfen, so bleibt im Rückstande ein kohlensaures Salz; in der Vorlage erhält man aber das Aceton ($BaO . C_4H_3O_3 = BaO . CO_2 + C_3H_3O$), welches meist mit einem durch die eigne Zersetzung desselben in hoher Temperatur gebildeten, aetherartigen Stoffe (Dumasin oder Mesitaether) verunreinigt ist. Siehe unter den Halidbasen *Oenyloxyd.*

Metacetonsäure. $C_6H_5O_3 . HO$.

Diese Säure, auch Butteressigsäure, Propionsäure, Aethyloxalsäure, $(C_4H_5)^\frown C_2 . O_3 . HO$, genannt, findet sich neben Baldriansäure in der Gerberlohe, bildet sich bei der Fäulniss von Erbsen und Linsen neben Buttersäure, bei der Oxydation von Fetten mit Salpetersäure, bei Zersetzung des Glycerins durch Gährung mit Hefe unter Luftzutritt, bei der Oxydation stickstoffhaltiger Thiersubstanzen mittelst Chromsäure oder Braunstein und Schwefelsäure, bei Zersetzung des Cyanaethyls durch kaustisches Kali ($C_4H_5 . C_2N + 3HO = H_3N + C_6H_5O_3$), durch Gährung weinsauren Kalks mit stickstoffhaltigen Körpern, endlich durch Einwirkung von Kalihydrat auf Zucker, Stärke, Gummi und Mannit.

Man gewinnt diese Säure am reinsten durch Destillation des Gährungsgemisches reiner Glycerinlösung mit Hefe; gewöhnlich aber lässt man

3 Theile Kalihydrat auf 1 Theil Zucker in der Hitze so lange auf einander einwirken, bis das Ganze, welches nun aus kohlensaurem, ameisensaurem, oxalsaurem, essigsaurem und metacetonsaurem Kali besteht, fest und lichtgelb geworden ist; die mit verdünnter Schwefelsäure versetzte und vom ausgeschiedenen sauren oxalsauren Kali abfiltrirte Flüssigkeit wird destillirt, die Ameisensäure des Destillats durch Kochen mit Quecksilberoxyd zerstört, und die beiden übrigen Säuren nach Entfernung des Quecksilbers mit kohlensaurem Natron gesättigt; das essigsaure Natron krystallisirt viel leichter und früher als das metacetonsaure, wodurch also beide Säuren leicht getrennt werden können. Sehr leicht erhält man sie auch durch Behandlung des Metacetons mit Chromsäure oder mit Kalihydrat. Fast völlig frei von jeder andern Säure erhält man die Metacetonsäure nach folgendem Verfahren: 2 bis 3 Pfd. Weizenkleie werden mit dem 10fachen Gewicht Wasser von 60° zu Brei angerührt, und Abschabsel von Rindsleder und gepulverte Kreide zugesetzt; in höherer Temperatur ist die Gährung in wenigen Tagen beendet; man versetzt nun die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron, dampft die filtrirte Flüssigkeit ab, und zerlegt das metacetonsaure Natron durch Schwefelsäure.

Diese Säure bildet eine farblose, ölartige Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche, siedet bei 140°, erstarrt krystallinisch bei niederer Temperatur, löst sich in grossen Mengen in Wasser, jedoch nicht in jedem Verhältnisse, so dass sie auf Wasser ölartige Tropfen bilden kann; im Uebrigen hat sie die generellen Charaktere dieser Gruppe.

Mit Basen bildet sie fettglänzende und zum Theil fettig anzufühlende lösliche Salze. *Metacetonsaurer Baryt* krystallisirt in kleinen Rectanguläroktaëdern oder rechtwinkligen Prismen mit schiefen Endflächen. Das *metacetonsaure Silberoxyd* bildet glänzend weisse Körner, wird durch Licht wenig verändert, bei 100° aber leicht zerlegt; bei stärkerem Erhitzen schmilzt es und verbrennt geräuschlos; in Wasser ist es wenig löslich.

Amid der Metacetonsäure, *Metacetamid*, $H_2N . C_6H_5O_2$, liefert mit wasserfreier Phosphorsäure behandelt Cyanaethyl oder Nitril der Metacetonsäure, denn $H_2N . C_6H_5O_2 - 2HO = C_4H_5 . C_2N$ oder C_6H_5N.

Metaceton, C_6H_5O, wird erhalten, wenn man 1 Theil Zucker oder Stärkmehl mit 3 Theilen ungelöschtem Kalk in einer Destillirblase erhitzt; durch Wasser wird das Destillat von einem Gehalte an Aceton befreit. Es bildet eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, siedet bei 84°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird Metaceton mit Kalikalk oder mit Chromsäure erhitzt, so giebt es Metacetonsäure, während das Aceton Essig-

säure und Ameisensäure liefert. Die Bildung des Metacetons aus Zucker erklärt sich nach folgender Formel: $C_{24}H_{22}O_{22} = 3\,C_6H_5O + 6\,CO_2 + 7\,HO$.

Metacetonsäurealdehyd, *Metacetyloxydhydrat*, $C_6H_6O_2$, wird bei der Oxydation eiweissartiger (nicht leimartiger) Stoffe unter den Destillationsproducten gefunden; es ist eine farblose, aetherartig riechende Flüssigkeit, spec. Gew. 0,79, in jedem Verhältnisse mit Wasser mischbar, siedet bei ungefähr 50°, wird an der Luft allmählich sauer, reducirt Silberlösung nicht. Ob dieser Stoff wirklich den Aldehyden beizuzählen, ist noch problematisch.

Propion, C_5H_5O (richtiger $C_{10}H_{10}O_2$), entsteht bei der trocknen Destillation des metacetonsauren Baryts ($BaO \,.\, C_6H_5O_3 = BaO \,.\, CO_2 + C_5H_5O$) bildet eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, leichter als Wasser, siedet bei 100°, leicht entzündlich, mit blasser, blauer Flamme verbrennend, unlöslich in Wasser, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar.

Buttersäure. $C_8H_7O_3 \,.\, HO$.

Die Säure, deren rationelle Formel $= (C_6H_7)^\frown C_2 \,.\, O_3 \,.\, HO$, findet sich bereits gebildet vor im Johannisbrote (*Ceratonium Siliqua*) und zuweilen im Mageninhalte, Harn und Schweisse; sie bildet sich bei gewissen Gährungsprocessen vegetabilischer Substanzen, z. B. Erbsen, Linsen, Getreide, Gurken, Sauerkraut, Kartoffelkleie, Gerberlohe, Althaeawurzeln, aus Zucker oder milchsauren Salzen unter Vermittlung stickstoffhaltiger Körper, so auch aus Aepfelsäure, wenn deren Kalksalz mit viel Hefe oder faulendem Käse in Wasser gelöst und höherer Temperatur (30 bis 40°) ausgesetzt wird, beim Ranzigwerden oder Verseifen der Butter, bei der trocknen Destillation der Oelsäure, besonders aber bei deren Zersetzung durch rauchende Salpetersäure, und endlich auch ebensowohl beim Faulen eiweissartiger Stoffe und des Leims, als bei deren Oxydation durch Schwefelsäure und saures chromsaures Kali oder Braunstein.

Man gewinnt die Buttersäure entweder aus dem Johannisbrote oder durch Gährung von Zucker; im erstern Falle werden 8 Theile gestossenes und von Kernen befreites Johannisbrot mit 1½ Theilen Kreide und 20 Theilen Wasser 2 bis 3 Wochen bei mittlerer Temperatur stehen gelassen, nach beendigter Gährung filtrirt und mit 1½ Theilen Schwefelsäure versetzt und destillirt; die Säure des Destillats wird dann an Natron gebunden und wieder durch Schwefelsäure aus demselben in concentrirtem Zustande dargestellt; im zweiten Falle wird ein Gemisch von 6 Theilen Rohrzucker und 1/16 Theil Weinsäure, 26 Theilen Wasser, 8 Theilen saurer Milch, ½ Theil altem Käse und 3 Theilen geschlämmter Kreide einer Temperatur von 30 bis 35° ausgesetzt, und zwar 5 bis 6 Wochen hindurch, bis alle Gasentwicklung aufgehört hat (s. unter „Buttersäuregährung“); die mit Wasser

verdünnte Flüssigkeit wird nun mit 8 Theilen Soda versetzt, filtrirt, bis auf 10 Theile eingedampft und mit 5½ Theilen Schwefelsäure destillirt; die destillirte Buttersäure wird durch geschmolzenes Chlorcalcium von Wasser und Essigsäure befreit.

Die Buttersäure bildet eine wasserhelle Flüssigkeit, schmeckt stechend sauer, hintennach süsslich, riecht durchdringend wie ranzige Butter, spec. Gew. = 0,98862 (bei 15°), erstarrt noch nicht bei — 20°; durch Vermittlung des bekannten Gemenges condensirter Kohlensäure und Aether (— 113°) kann sie indessen in grossen, farblosen, durchsichtigen Blättchen erhalten werden; verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur, siedet bei + 157°, verbrennt wie aetherisches Oel, und hat die übrigen Charaktere mit den Säuren dieser Gruppe gemein. Durch längeres Destilliren mit Salpetersäure wird sie in *Bernsteinsäure* verwandelt.

Die buttersauren Salze sind leicht löslich, die Metallsalze verlieren beim Erwärmen leicht einen Theil ihrer Säure und riechen schon im feuchten Zustande darnach; die Alkalisalze sind nicht krystallisirbar und zerfliesslich. *Buttersaurer Baryt*, $BaO.\overline{Bu} + 4 HO$, krystallisirt in platten, fettglänzenden Prismen, verliert bei 100° noch nicht sein Krystallwasser, riecht etwas nach Butter; auf Wasser geworfen bewegt sich dieser Körper gleich dem Kampher hin und her, bis er sich aufgelöst hat, färbt rothes Lakmus blau. *Buttersaurer Kalk* krystallisirt in feinen Nadeln, löst sich leicht in kaltem Wasser, scheidet sich aber beim Kochen fast vollständig wieder aus, giebt bei der trocknen Destillation ein wohlriechendes Oel. *Buttersaure Talkerde*, $MgO.\overline{Bu} + 5 HO$, bildet weisse, der Borsäure ähnliche Blättchen. *Buttersaures Zinkoxyd* zersetzt sich beim Kochen in ein stark basisches Salz. *Buttersaures Kupferoxyd*, $CuO.\overline{Bu} + 2 HO$, achtseitige, bläulichgrüne Prismen, verliert bei 100° viel Buttersäure, schwer löslich. *Buttersaures Bleioxyd*, nicht krystallisirbar, syrupartig. *Buttersaures Silberoxyd*, weiss, fettglänzend, fast unlöslich, zersetzt sich beim Glühen ohne Explosion.

Amid der Buttersäure, *Butyramid*, $H_2N.C_8H_7O_2$, farblose luftbeständige krystallinische Tafeln, von anfangs süsslichem, hintennach bitterm Geschmack, schmilzt bei 115° zu einer farblosen Flüssigkeit und kann bei höherer Temperatur unverändert sublimirt werden, in warmem Wasser leichter als in kaltem löslich, auch in Aether und Alkohol; bei der Behandlung mit wasserfreier Phosphorsäure giebt es Wasser und Butyronitril C_8H_7N oder blausaures Propylen $C_6H_6.HC_2N$.

Butyronitril, C_8H_7N, entsteht durch Behandlung von Butyramid mit wasserfreier Phosphorsäure, ist eine ölige Flüssigkeit, von angenehmem, gewürzhaftem Geruche, spec. Gew. = 0,795, siedet bei 118,5°; mit Kalium behandelt

liefert es Cyankalium, Wasserstoff und einen neuen Kohlenwasserstoff (C_6H_6), so dass man es auch als eine Verbindung von Blausäure mit einem dem ölbildenden Gase polymeren Kohlenwasserstoff, $= C_6H_6 + HC_2N$, als auch für eine Verbindung von Cyan, C_2N, mit dem Kohlenwasserstoff C_6H_7 ansehen kann. Den Kohlenwasserstoff C_6H_6 hat man daher **Propylen** genannt.

Durch Zersetzung des buttersauren Kalis mittelst des galvanischen Stroms hat man den Kohlenwasserstoff C_6H_7 als ölige Flüssigkeit isolirt erhalten.

Buttersäurealdehyd, Butyryloxydhydrat, $C_8H_8O_2$, ist bis jetzt nur in den Destillationsproducten gefunden worden, welche bei der Oxydation eiweissartiger Körper und des Leims durch Chromsäure oder Braunstein und Schwefelsäure gebildet werden. Farblose Flüssigkeit, spec. Gew. 0,8, siedet bei 68°, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich, wird an der Luft leicht sauer, reducirt Silberlösung und bildet mit Ammoniak gleich dem Essigsäurealdehyd eine krystallinische Verbindung, *Buttersäurealdehydammoniak*, $H_3N . C_8H_8O_2 + 10 HO$, welches kleine, spitze Rhombenoktaëder bildet; an der Luft, sowie bei Berührung mit leicht reducirbaren Metalloxyden scheidet dieser Körper Buttersäure aus.

Butyral, $C_8H_8O_2$, wird durch trockne Destillation des buttersauren Kalks erhalten; unter den Destillationsproducten, zu denen auch Butyron und ein andrer flüchtiger Körper gehören, ist es der flüchtigste Stoff; es bildet ein klares, farbloses Oel von durchdringendem Geruch und stechendem Geschmack, spec. Gewicht = 0,821 bei 22°, siedet bei 95° (spec. Gew. des Gases = 2,61), erstarrt nicht bei — 94°, lässt sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischen, vereinigt sich weder mit wässrigem, noch mit gasförmigem Ammoniak. Wenn dieser Körper mit Chlor behandelt wird, so tauscht er Wasserstoff gegen Chlor aus; dargestellt sind solcher Verbindungen drei, nämlich $C_8H_7ClO_2$, $C_8H_6Cl_2O_2$, $C_8H_4Cl_4O_2$; durch Behandlung dieses Körpers mit Phosphorhyperchlorid ist auch ein ölartiger, dünnflüssiger Körper von der Zusammensetzung C_8H_7Cl dargestellt worden.

Butyron, C_7H_7O, (richtiger $C_{14}H_{14}O_2$), entsteht durch trockne Destillation von buttersaurem Kalk neben andern flüchtigen Körpern; bei der Rectification des Destillats geht es bei 144° über. Die Bildung dieses Stoffes ist aus folgender Gleichung ersichtlich: $CaO . C_8H_7O_3 - CO_2 = C_7H_7O$.

Das Butyron bildet ein farbloses Oel von durchdringendem Geruch und brennendem Geschmack, spec. Gew. = 0,83; erstarrt erst bei — 94° (d. h. in einem Gemenge von fester Kohlensäure und wasserfreiem Aether) krystallinisch, destillirt bei 144°, lässt sich leicht entzünden, und verbrennt mit klarer Flamme; mit Chromsäure in Berührung gebracht entzündet es sich sogleich, unlöslich in Wasser, dagegen in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse löslich.

Salpetersäure wirkt sehr heftig auf Butyron ein und erzeugt *Butyronsalpetersäure*, $C_7H_6NO_5 + 2 HO$, ein gelbes, ölartiges Liquidum, welches bei — 94° noch nicht erstarrt, von gewürzhaftem Geruch und süsslichem Geschmack, entzündet mit rother Flamme verbrennend, schwerer als Wasser, darin unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol; die Salze sind meist gelb und detoniren beim Erhitzen, ausser den Alkalisalzen sind sie unlöslich.

Durch Behandlung des Butyrons mit Phosphorhyperchlorid entsteht *Chlorbutyron* (C_7H_7Cl?), ein farbloses, entzündliches, bei 116° siedendes Oel.

Chlorbuttersäure; von dieser giebt es zwei etwas verschieden zusammengesetzte Arten, nämlich $C_8H_5Cl_2O_3$ und $C_8H_3Cl_4O_3$; die erstere wird gebildet, wenn über concentrirte Buttersäure, während sie directem Sonnenlichte ausgesetzt ist, Chlorgas geleitet wird. Die gleichzeitig gebildete Salzsäure wird durch einen Strom Kohlensäure bei 80° daraus entfernt. Sie ist dickflüssig, farblos, schwerer als Wasser, von eigenthümlichem Geruche, siedet über 100°, lässt sich entzünden und verbrennt mit grüner Flamme, löst sich wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol, bildet mit Alkalien leichtlösliche Salze und lässt sich auch mit Aethyloxyd vereinigen. Die zweite Chlorbuttersäure,

$C_8H_3Cl_4O_3$, entsteht aus der ersten, wenn diese längere Zeit dem Sonnenlichte und Chlorgas ausgesetzt wird, wobei sie sich in weissen Krystallen abscheidet, die rhombische Prismen sind, bei 140° schmelzen und unverändert sublimiren; in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether, vereinigt sich ebenfalls mit Alkalien und Aethyloxyd.

Baldriansäure. *Va.* $C_{10}H_9O_3 . HO$.

Diese Säure, deren rationelle Formel $= (C_8H_9)^\frown C_2 . O_3 . HO$, findet sich zum Theil praeformirt in der Wurzel von *Valeriana officinalis* und in *Viburnum opulus;* sie bildet sich aus dem Baldrianöl besonders unter Vermittlung von Alkali durch einfache Oxydation; zuweilen tritt sie auch bei Zersetzung vegetabilischer Substanzen, in verdorbenem Getreide, in der Gerberlohe auf, ferner bei der Fäulniss mancher thierischer Substanzen, z. B. des Käsestoffs, bei der Oxydation von Fetten durch rauchende Salpetersäure, bei der Zerstörung eiweissartiger Stoffe und auch des Leucins durch schmelzendes Kalihydrat, sowie endlich auch bei der Zersetzung der Eiweissstoffe und des Leims durch Chromsäure oder Braunstein und Schwefelsäure. Leucin verwandelt sich endlich durch Aetzkali oder Fäulniss unter Entwicklung von Ammoniak und Wasserstoff nur in Baldriansäure ($C_{12}H_{13}NO_4 + 3\,KO + 3\,HO = 2\,KO . CO_2 + H_3N + 4\,H + KO . C_{10}H_9O_3$).

Aus der Wurzel jener Pflanze kann sie unter mancherlei Abänderungen (langes Einweichen der Wurzel, Zusatz von ätzenden Alkalien u. s. w.) durch Destillation gewonnen werden; das Destillat sättigt man mit Kalkmilch; wenn die filtrirte Flüssigkeit concentrirt worden ist, versetzt man sie mit Salpetersäure, wodurch sich die Säure in Form eines Oels abscheidet; künstlich gewinnt man sie wohl am leichtesten durch Einwirkung von Platinschwarz und atmosphaerischer Luft oder schmelzendem Kalihydrat auf Kartoffelfuselöl.

Die Baldriansäure ist eine ölartige Flüssigkeit von reizendem Geruch und scharf saurem Geschmack, bringt auf der Zunge einen weissen Fleck hervor, macht auf Papier Fettflecke, die beim Erwärmen wieder verschwinden; erstarrt noch nicht bei — 15°, siedet bei + 176°, löst sich in 26 Th. Wasser, röthet Lakmus vorübergehend, bildet mit Wasser ein zweites Hydrat $= \bar{V}a . 3\,HO$.

Ihre **Salze** sind grösstentheils auflöslich und meist krystallisirbar; sie schmecken süsslich, aber zugleich baldrianartig; durch Essigsäure und

Bernsteinsäure, nicht aber durch Benzoësäure wird die Baldriansäure aus ihren Salzen ausgetrieben. *Baldriansaure Alkalien* sind nicht krystallisirbar. *Baldriansaurer Baryt* krystallisirt in cholesterinartigen Blättchen, luftbeständig; das *Kalksalz* in sternförmig gruppirten, in trockner Luft verwitternden Blättchen. *Baldriansaures Zinkoxyd*, in der Borsäure ähnlichen, perlmutterglänzenden Blättchen, löst sich in 160 Th. Wasser oder in 60 Th. Weingeist; die wässrige Lösung trübt sich beim Erwärmen, wird aber beim Erkalten wieder klar, röthet Lakmus. *Baldriansaures Silberoxyd*, weisse Blättchen, schwer löslich.

Wasserfreie Baldriansäure, $C_{10}H_9O_3$, *Valeriansäurevalerianat*, $C_{10}H_9O_2 . C_{10}H_9O_4$, bildet sich durch Behandlung von baldriansaurem Kali mit Phosphoroxychlorid (PCl_3O_2), ist ein farbloses Oel, sehr beweglich, leichter als Wasser, reizt Augen und Luftröhre, hat angenehmen Aepfelgeruch, der beim Reiben der damit befeuchteten Hände in Baldriangeruch übergeht; er siedet bei 215° und destillirt klar wie Wasser über; durch siedendes Wasser wird es langsam, durch Alkalilaugen schnell, durch schmelzendes Kalihydrat sogleich in Baldriansäure verwandelt.

Amid der Baldriansäure, *Valeramid*, $H_2N . C_{10}H_9O_2$, dieser Körper bildet bei der Behandlung mit Phosphorsäure, unter Abscheidung von Wasser, das Valeronitril $C_{10}H_9N$ oder blausaures Butyren $C_8H_8 . HC_2N$.

Valeronitril, $C_{10}H_9N$, wurde bei der Zersetzung von Leim oder eiweissartigen Stoffen mittelst Chromsäure zuerst beobachtet, kann aber aus baldriansaurem Ammoniak oder Valeramid durch Behandlung mit wasserfreier Phosphorsäure sehr leicht erhalten werden; es bildet ein farbloses dünnflüssiges, leichtbewegliches Oel, ist stark lichtbrechend, riecht wie die Blätter von Prunus Padus, schmeckt brennend gewürzhaft, spec. Gew. 0,81, siedet bei 125°, ist leicht entzündlich und verbrennt mit leuchtender, nicht rusender Flamme, löst sich leicht in Wasser, in Alkohol und in Aether aber in jedem Verhältnisse, mit concentrirten Säuren wie mit Alkalien liefert es Ammoniak und Baldriansäure; mit Kalium: Cyankalium, Wasserstoff und einen dem ölbildenden Gase isomeren Kohlenwasserstoff; seine theoretische Formel kann daher eben so gut $C_8H_9 + C_2N$ als $C_8H_8 + HC_2N$ sein.

Durch Zersetzung des valeriansauren Kalis mittelst des galvanischen Stroms hat man den Kohlenwasserstoff C_8H_9 als ölige Substanz isolirt erhalten und ihn Valyl genannt.

Valeral oder *Valerianaldehyd*, $C_{10}H_{10}O_2$, entsteht durch trockne Destillation des baldriansauren Baryts; es ist farblos, leichtflüssig, von starkem Geruch und brennendem Geschmack, spec. Gew. = 0,820 (bei 22°), siedet bei 110° (spec. Gew. des Gases = 2,93), ist in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in Alkohol und Aether, oxydirt sich leicht durch sauerstoffreiche Körper zu Baldriansäure.

Capronsäure. $C_{12}H_{11}O_3 . HO$.

Diese Säure, rat. Formel = $(C_{10}H_{11})^\frown C_2 . O_3 . HO$, bildet sich nicht blos bei dem Ranzigwerden oder der Verseifung der Butter, sowie des Cocosnussöls, sondern auch bei der Behandlung von Oelsäure mit rauchender Salpetersäure, oder bei Zersetzung eiweissartiger Stoffe durch Chrom-

säure neben andern Säuren dieser Gruppe, sowie endlich auch durch Behandlung des Cyanamyls mit Kali ($C_{10}H_{11} . C_2N + 3 HO + KO = H_3N + C_{12}H_{11}O_3 . KO$).

Man gewinnt diese Säure am besten aus der aus der verseiften Butter durch Destillation erhaltenen Flüssigkeit; die darin enthaltenen vier Säuren dieser Gruppe: Buttersäure, Capronsäure, Caprylsäure und Caprinsäure, trennt man durch Krystallisation ihrer Barytsalze. Die trockne Barytsalzmasse wird mit 5 bis 6 Th. Wasser ausgekocht, worin sich das buttersaure und capronsaure Salz auflöst (oder, wenn diese beiden fehlen, der vaccinsaure Baryt, s. unten), während caprylsaurer und caprinsaurer Baryt ungelöst bleiben. Aus jener Lösung schiesst zuerst der capronsaure Baryt in Krystallen an, aus dem dann die Säure leicht frei dargestellt werden kann.

Die Capronsäure bildet ein dünnflüssiges Liquidum, schmeckt sauer, riecht wie Schweiss, spec. Gew. 0,922 (bei 26°), ist bei — 9° noch flüssig, siedet bei 202°, ist schwer löslich in Aether; die übrigen Eigenschaften hat sie mit den Säuren dieser Gruppe gemein.

Ihre Salze schmecken und riechen nach der Säure, sind meist in Wasser löslich und krystallisirbar. Der *capronsaure Baryt* krystallisirt in langen, büschelförmig vereinigten, seidenglänzenden Nadeln, ist wasserfrei und luftbeständig; das *capronsaure Silberoxyd* ist schwer löslich, nicht krystallisirbar.

Wasserfreie Capronsäure, *Capronsäurecapronat*, $C_{12}H_{11}O_3$, ist ein farbloses Oel von angenehmem Geruche, verwandelt sich an der Luft schnell in die wasserhaltige Säure.

Capron, $C_{11}H_{11}O$, wird durch Erhitzen von capronsaurem Baryt erhalten, und bildet eine farblose, bei 165° siedende Flüssigkeit.

Oenanthsäure. $C_{14}H_{13}O_3 + HO$.

Diese Säure, früher *Azoleïnsäure* genannt, entsteht wie alle Säuren dieser Gruppe bei verschiedenen Zersetzungsprocessen, z. B. bei der Oxydation des Ricinusöls, des Wachses oder der Oelsäure durch concentrirte Salpetersäure.

Durch Oxydation des Ricinusöls mit Salpetersäure erhält man nach wiederholter Rectification des Destillats fast nur Oenanthsäure, welche durch Krystallisation ihres Barytsalzes leicht noch rein dargestellt werden kann.

Diese Säure ist ein farbloses Liquidum, ölartig, durchsichtig, von schwach aromatischem Geruche und Geschmacke, siedet bei ungefähr 215°,

lässt sich aber nicht völlig unzersetzt destilliren, brennt mit klarer, rusender Flamme, löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, röthet Lakmus.

Diese Säure treibt die Kohlensäure aus ihren Salzen aus; sie ist sehr geneigt mit Basen saure Salze zu bilden; die Metallsalze sind meist unlöslich. *Oenanthsaurer Baryt* krystallisirt in perlmutterglänzenden, in Wasser und Alkohol löslichen Schuppen.

Oenanthylige Säure, $C_{14}H_{13}O_2 . HO$, findet sich in manchen Fuselölen, besonders in dem des Weins, wo sie mit Aethyloxyd verbunden den eigenthümlichen Geruch des Weins, z. B. den in leeren Flaschen, aber nicht die eigentliche Blume des Weins bedingt. Man bereitet sie, indem man Weinhefe destillirt; nach Entfernung des zuerst übergegangenen Alkohols geht das Weinfuselöl über; durch Digestion mit Alkali zerfällt dasselbe in Alkohol und oenanthylige Säure, welche letztere leicht aus ihrer Verbindung mit Alkali durch Schwefelsäure und Destillation getrennt werden kann.

Diese Säure ist bei 13° weiss, butterartig, darüber völlig flüssig, farb-, geruch- und geschmacklos, leichter als Wasser, darin unlöslich, leicht in Alkohol und Aether, siedet bei 260°, röthet Lakmus, bildet mit Basen Salze, und vereinigt sich mit Aethyloxyd zu Fuselöl, das hauptsächlich im Weine, aber auch im Getreidebranntwein vorkommt.

Oenanthal, *Oenanthol*, $C_{14}H_{14}O_2$ (Aldehyd der Oenanthsäure $= C_{14}H_{13}O . HO$), wird durch einfache Destillation des Ricinusöls gewonnen, indem die fetten Säuren zurückbleiben, das Destillat aber neben dem Oenanthal noch Akroleïn und andre Substanzen enthält; durch Einleiten eines Kohlensäurestroms bei 100° wird das Akroleïn entfernt und nachher das bei 155° überdestillirende aufgefangen. Durch Chlorcalcium entwässert bildet es ein farbloses, dünnflüssiges Oel von durchdringend aromatischem Geruch und anfangs süsslichem, nachher anhaltend scharfem Geschmack, ist stark lichtbrechend, spec. Gew. = 0,8271 (bei 7°), erstarrt nicht bei starker Kälte, siedet bei 155° (spec. Gew. des Gases = 4,1), löst sich nicht in Wasser, leicht aber in Alkohol und Aether. Mit Wasser geschüttelt nimmt es etwas davon auf und bildet eine in der Kälte krystallisirbare Verbindung ($= C_{14}H_{14}O_2 + HO$). An der Luft oxydirt es allmählich und verwandelt sich in Oenanthsäure.

Wie alle Aldehyde giebt das Oenanthal mit Ammoniakgas eine krystallisirbare Verbindung, die durch mehr Ammoniakgas wieder flüssig wird; durch Wasser wird jedoch die Verbindung wieder aufgehoben; in Alkohol löst sie sich aber unzersetzt auf; aus dieser Lösung fällt schweflige Säure ein krystallinisches Pulver, das *zweifach schwefligsaure Oenanthyl-Ammoniak*, welches dem (dem Taurin isomeren) zweifach schwefligsauren Aldehydammoniak entsprechend ist, $= H_4NO . SO_2 + C_{14}H_{13}O . SO_2$, ist in Weingeist und Wasser schwer löslich, zersetzt sich in Wasser allmählich, schnell beim Erwärmen mit demselben oder durch Säuren.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird das Oenanthal in Oenanthsäure verwandelt, unter Entwicklung von Wasserstoff.

Durch Salpetersäure bei 0° wird das Oenanthal in eine krystallinische isomere Verbindung umgewandelt, das *Metoenanthal*, $C_{14}H_{14}O_2$, welches beim Er-

hitzen schmilzt, bei 230⁰ kocht und nicht wieder in Oenanthal umgewandelt werden kann.

Durch Einwirkung von Salpetersäure bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur wird das Oenanthal unter Entwicklung von Stickstoffoxyd in Oenanthsäure, Capronsäure, Nitracrol und Oxalsäure umgewandelt.

Mit Kalihydrat kalt zusammengebracht erhitzt sich das Oenanthal auf 120⁰ und verwandelt sich allmählich in oenanthsaures Kali und einen neuen ölartigen Körper, *Oenanthylwasserstoff* oder *Oenanthylhydrür*, $C_{14}H_{13}O . H$; derselbe, durch Destillation mit Wasser gewonnen, bildet ein farbloses, schwach citronenartig riechendes Oel, welches bei 220⁰ siedet, dabei aber schon zersetzt wird, in Wasser wenig, leicht in Alkohol und Aether löslich. Dieses Oel ist dem Benzoylwasserstoff analog. Seiner Entstehung nach sollte man das Oenanthal für eine dem benzoësauren Benzoylwasserstoff analoge Verbindung von Oenanthsäure mit Oenanthylwasserstoff halten. Im Oenanthylammoniak ist es nach der oben angeführten Formel enthalten. Durch Kalihydrat, sowie durch Salpetersäure wird es in Oenanthsäure verwandelt. Die Verbindungen des Radicals $C_{14}H_{13}$ sind demnach:

Oenanthylwasserstoff . . . $= C_{14}H_{13}O + H$
Oenanthaldehyd, Oenanthal $= C_{14}H_{13}O + HO$
Oenanthylige Säure . . . $= C_{14}H_{13}O_2 + HO$
Oenanthsäure $= C_{14}H_{13}O_3 + HO$.

Caprylsäure. $C_{16}H_{15}O_3 . HO$.

Die Caprylsäure entsteht sowohl bei der Verseifung der Butter, als bei der Zersetzung der Elaïne und der Oelsäure durch concentrirte Salpetersäure.

Man gewinnt die Säure, indem der im Wasser schwer lösliche Theil der Barytsalze jener aus verseifter Butter erhaltenen flüchtigen Säuren in kochend heissem Wasser gelöst und heiss filtrirt wird; beim Erkalten scheidet sich capronsaurer Baryt aus, während der caprylsaure in der Mutterlauge bleibt.

Im isolirten Zustande ist die Caprylsäure noch wenig untersucht; sie ist bei gewöhnlicher Temperatur schmierig, krystallisirt unter + 10⁰ in Nadeln, riecht nach Schweiss, schmeckt säuerlich scharf, löst sich in Wasser schwer, siedet bei 236⁰.

Ihr Barytsalz krystallisirt in hellglänzenden Schuppen oder weissen, mohngrossen Körnern, ist wasserfrei, luftbeständig, in Wasser schwer löslich, schmilzt bei 100⁰ noch nicht. Das Silbersalz ist weiss, fast unlöslich; das Bleisalz schmilzt bei 100⁰, ist schwer löslich.

Wasserfreie Caprylsäure, *Caprylsäurecaprylat*, $C_{16}H_{15}O_3$, aus caprylsaurem Baryt und Phosphoroxychlorid erhalten, ist ein klares, leicht bewegliches Oel, fettig anzufühlen, leichter als Wasser, von üblem, den Schlund reizenden Geruche; erstarrt im Kältegemische krystallinisch, wird aber einige Grade unter 0⁰ wieder flüssig, siedet zwischen 280 und 290⁰, zersetzt sich aber

dabei; durch Wasser wird sie beim Sieden nicht in die wasserhaltige Säure verwandelt; nur durch kochende Kalilauge oder langes Liegen an der Luft geht sie in die gewöhnliche Säure über.

Caprylon, $C_{15}H_{15}O$, wurde unter den Producten der trocknen Destillation des caprylsauren Baryts entdeckt, krystallisirt in feinen seidenglänzenden Nadeln, ist aber geschmolzen eine dem chinesischen Wachse ähnliche, vollkommen weisse, bei 40° schmelzende, bei 36° wieder erstarrende und bei 178° siedende Substanz, geschmacklos, von wachsartigem Geruch, leichter als Wasser, unlöslich in demselben, leicht löslich in starkem Alkohol, Aether, aetherischen und fetten Oelen. Mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. giebt es ein saures, stickstoffhaltiges Oel (Nitrocaprylonsäure?).

Pelargonsäure. $C_{18}H_{17}O_3 \cdot HO$.

Diese Säure findet sich praeformirt im Rosenkraute, *Pelargonium roseum*, und ist die Ursache von dessen Geruche; sie kommt auch unter den Producten der Zersetzung der Fette durch Salpetersäure vor; auch entsteht sie durch Behandlung von Rautenöl mit Salpetersäure.

Im isolirten Zustande ist diese Säure noch sehr wenig bekannt. Sie bildet eine ölige, farblose Flüssigkeit, welche bei niederer Temperatur erstarrt, bei + 10° aber wieder flüssig wird, ist in Wasser fast unlöslich, röthet aber Lakmus. Ihr Barytsalz krystallisirt ähnlich dem baldriansauren und oenanthsauren in glänzenden Schuppen oder Blättchen, ist aber in Wasser viel schwerer löslich als jener Säuren und der Caprylsäure Barytsalze, dagegen etwas leichter als caprinsaurer Baryt, enthält kein Wasser und ist luftbeständig.

Wasserfreie Pelargonsäure, $C_{18}H_{17}O_3$, bildet ein farbloses Oel, leichter als Wasser, ertheilt dem Wasserdampfe einen weinartigen Geruch; bei 0° krystallisirt sie in feinen Nadeln, erhitzt verbreitet sie scharfe Dämpfe. Das hieraus darstellbare *Benzoylpelargonat*, $C_{16}H_{13}O_3$, ist ein farbloses Oel, schwerer als Wasser, wird durch Alkalien in Benzoësäure und Pelargonsäure verwandelt.

Caprinsäure. $C_{20}H_{19}O_3 \cdot HO$.

Die Caprinsäure wird sowohl durch Verseifung der Butter und des Cocosnussöls als durch Zerstörung der Oelsäure mittelst Salpetersäure neben andern Säuren dieser Gruppe erhalten; wurde auch im Fuselöl gewisser schottischer Branntweine gefunden. Ihre Darstellung ist bei der Caprylsäure erwähnt.

In reinem Zustande ist sie fest, weiss und krystallinisch von schwachem Bocksgeruch, löst sich etwas in Wasser, und scheidet sich beim Erkalten

in glänzenden Krystallflimmerchen aus; leicht löslich in Alkohol und Aether; aus diesen Lösungen aber nicht krystallisirbar; aus alkoholischer Lösung wird sie durch Wasser in feinen Nadeln gefällt; bei + 27,2° beginnt sie zu schmelzen, bei + 40,6° ist sie erst ganz flüssig und erstarrt wieder bei 27,2°; sie hat den höchsten Siedepunkt unter den genannten Säuren, aber immer noch unter 300°. Ihr Barytsalz ist das schwerlöslichste von allen dieser Gruppe; es krystallisirt in feinen, fettglänzenden Nadeln, ohne Wasser, ist luftbeständig.

Capramid, $H_2N.C_{20}H_{19}O_2$, entsteht durch Behandlung des Caprinsäureaethers mit Ammoniak, krystallisirt in glänzenden Schuppen, die getrocknet Silberglanz haben, schmilzt unter 100°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Caprinsäurealdehyd, $C_{20}H_{19}O.HO$, findet sich im Oele von Ruta graveolens und verhält sich ganz ähnlich dem Essigsäurealdehyd; wird seine alkoholische Lösung mit Ammoniakgas behandelt, so bildet sich eine Ammoniakverbindung $= H_3N.HO.C_{20}H_{19}O$, die bei niedriger Temperatur krystallisirt. Durch Digestion mit Silberoxyd wird dasselbe in Caprinsäure verwandelt. Wird die Ammoniakverbindung mit schwefliger Säure behandelt, so bildet sich ein dem doppeltschwefligsauren Aldehydammoniak homologer Körper $= H_3N.C_{20}H_{19}O.HO + 2SO_2$.

Die Säuren, welche wir hier als Anhang beifügen, zeigen die auffallendsten Aehnlichkeiten mit den Säuren dieser Gruppe; ja, von den meisten derselben ist es nicht unwahrscheinlich, dass sie nur Gemenge von Säuren dieser Gruppe sind; diejenigen von den hier angeführten Säuren, deren Zusammensetzung genauer untersucht ist, entsprechen aber nicht der allgemeinen Formel dieser Gruppe $= (CH)_n O_4$.

Vaccinsäure, $C_{20}H_{18}O_5 + 2HO$, wird zuweilen anstatt der Buttersäure und Capronsäure aus der verseiften Butter erhalten, aber nur, wenn diese fehlen. Diese Säure reducirt Silberoxydsalze, verwandelt sich beim Stehen an der Luft sehr bald in Butter- und Capronsäure; das Barytsalz ist wasserhaltig, verwittert leicht an der Luft und riecht stark nach Butter; sehr löslich in Wasser, an der Luft verwandelt es sich allmählich in ein Gemenge von butter- und capronsaurem Baryt.

Diese Umwandlung von Vaccinsäure ist leicht durch Oxydation zu erklären, da sie der Summe der Buttersäure und Capronsäure — 1 Atom O gleich ist, denn $C_{12}H_{12}O_4 + C_8H_8O_4 - O = C_{20}H_{20}O_7$.

Delphinsäure oder Phocensäure und Hircinsäure, die früher für eigenthümliche Säuren gehalten wurden, sind wahrscheinlich mit einzelnen Säuren dieser Gruppe und namentlich Baldriansäure identisch. Man hatte früher wahrscheinlich nicht ganz reine Objecte vor sich.

Sabadillsäure, *Acide cevadique,* wird durch das Verseifen des Oels aus dem Sabadillsamen dargestellt; sie krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Nadeln, riecht wie ranzige Butter, schmilzt bei 20°.

Crotonsäure, *Acide iatrophique,* wird aus dem Oel der Samen von *Croton Tiglium* durch Verseifen erhalten; sie ist unter 0° fest, verdunstet wenige Grade über dem Frostpunkte, riecht durchdringend scharf, reizt Augen und Nase, schmeckt kratzend scharf, ist sehr giftig.

Feste Fettsäuren.

Diese Säuren bieten in ihren physischen und chemischen Eigenschaften so grosse Aehnlichkeiten dar, dass die meisten nur durch die Elementaranalyse von einander unterschieden werden können.

Diese Säuren haben dieselben physischen Eigenschaften, wie die festen Fette selbst; sie sind nämlich bei gewöhnlicher Temperatur fest und krystallisirbar, farblos, leichter als Wasser, ohne Geschmack und Geruch, machen auf Papier und Zeugen Fettflecke, schmelzen unter 100°, lassen sich nur im luftleeren Raume unverändert überdestilliren, sind in Wasser unlöslich, lösen sich in kochendem Alkohol und scheiden sich beim Erkalten krystallinisch wieder aus; sind leicht löslich in Aether, zersetzen sich beim Erhitzen an der Luft und lassen sich entzünden; sie röthen Lakmus nur schwach, treiben bei gelindem Erhitzen die Kohlensäure aus deren Salzen aus, vereinigen sich mit den meisten Basen zu unlöslichen Salzen; nur die Alkalisalze sind im Wasser löslich; diese Säuren haben alle grosse Geneigtheit, mit Basen saure Salze zu bilden.

Unter Seifen versteht man Verbindungen der stärkeren Basen mit den durch ihre Vermittlung aus den Fetten gebildeten Fettsäuren; nur die Alkaliseifen sind in Wasser und Alkohol löslich, die übrigen fettsauren Salze sind in diesen Menstruen unauflöslich. Die löslichen Seifen bräunen Curcumaepapier; ihre Consistenz ist sowohl nach der Art des Alkalis, als nach der Fettsorte verschieden. Natronseifen sind im Allgemeinen fester, härter und schwerlöslicher als Kaliseifen; dagegen giebt ein Fett eine um so weichere, schmierigere Seife, je reicher es an Elaïn ist. Die aus Fetten und Bleioxyd entstandenen Seifen nennt man *Bleipflaster*.

Man unterscheidet im gewöhnlichen Leben *weiche* oder *grüne Seife* und *harte Seife*. Erstere ist eine Kaliseife, die im Grossen dadurch erhalten wird, dass man Pottasche durch Kalihydrat kaustisch macht und die Lauge alsdann mit dem zu verseifenden Fette einkocht. Zur Bereitung der harten Seife wendet man entweder Natron an, oder man setzt der noch in Lösung befindlichen Kaliseife Kochsalz zu, wodurch Chlorkalium und Natronseife gebildet wird.

Die Wirksamkeit der Seife beim Waschen beruht theils darauf, dass die Seifenlösung noch fette Stoffe von den Zeugen in sich aufzunehmen vermag, theils aber auch darauf, dass, indem die Seife sich in ein saures fettsaures Salz und ein freies Alkali verwandelt, das letztere eine Menge Stoffe auflöst und so von andern Stoffen, denen sie anhängen, trennt. Die Fettsäuren selbst tragen nichts zum Reinigen bei; kohlensaures Alkali ist weniger tauglich zum Waschen, da es nicht so leicht wie das fettsaure Salz freies Alkali abscheidet; freies Alkali würde aber beim Waschen das Zeug selbst leicht angreifen.

Das gewöhnliche *Bleipflaster, Emplastrum diachylon s. lithargyrii simplex*, wird durch Kochen von 5 Theilen feingeschlämmter Bleiglätte mit 9 Theilen Baumöl und Wasser bereitet; es dient den in der Heilkunde angewendeten Pflastern als Grundlage.

Laurostearinsäure. $C_{24}H_{23}O_3 . HO$.

Diese Säure, auch Lorbeertalgsäure, *Pichurimtalgsäure* genannt, wird durch Verseifung des festen Theils der Lorbeerbutter oder des Cocosnussöls erhalten und durch die Schwerlöslichkeit ihres Barytsalzes von andern Säuern getrennt; sie ist krystallinisch, spec. Gew. bei $20^0 = 0{,}883$, schmilzt bei $+ 42^0$, in starkem Alkohol löslich, sowie in Aether, röthet Lakmus.

Laurostearon, $C_{46}H_{46}O_2$, krystallisirt in blendend weissen Schuppen, schmilzt bei 75^0, erstarrt zu einer strahlig krystallinischen Masse, wird beim Reiben sehr stark elektrisch.

Cocinsäure. $C_{22}H_{21}O_3 . HO$.

Die Säure, nach andern $= C_{26}H_{25}O_3 . HO$ zusammengesetzt, wird durch Verseifen der Cocosnussbutter gewonnen; auch findet sie sich im Wallrath an Aethal gebunden und wird am besten durch fractionirte Fällung der aus Wallrath erhaltenen Säuren mittelst Chlorbarium gewonnen; ihr Barytsalz fällt zuletzt nieder. Sie krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln, ist fast farb- und geruchlos, schmilzt bei $+ 34{,}5^0$, und erstarrt beim Erkalten zu einer porzellanartigen, durchaus nicht krystallinischen Masse, lässt sich nur in kohlensaurem Gas unzersetzt destilliren, löst sich leicht in Aether und Alkohol. Beim Erhitzen ihres Kalksalzes bildet sich das *Cocinon*. Ihre Salze gleichen andern fettsauren Salzen; das Talkerdesalz zeichnet sich durch seine Löslichkeit vor den Talkerdesalzen aller folgenden Fettsäuren aus.

Cocinon, $C_{42}H_{42}O_2$, krystallisirt in blendendweissen Schuppen oder bildet eine wallrathähnliche, krystallinische Masse, geruch- und geschmacklos, leichter in Aether als in Alkohol löslich, schmilzt bei 58^0, siedet noch über 360^0.

Myristinsäure. $O_{26}H_{25}O_3 . HO$.

Wird durch Verseifen des festen, in Alkohol unlöslichen Theils der Muskatbutter oder des Wallraths erhalten, bildet seidenglänzende, weisse Blättchen, schmilzt bei 44,5, wird beim Erhitzen zersetzt.

Ob die aus Muskatbutter erhaltene Säure mit der des Wallraths wirklich identisch ist, muss vorläufig noch dahingestellt bleiben.

Myriston, $C_{50}H_{50}O_2$, bildet blendendweisse, perlmutterglänzende Schuppen, ohne Geruch, schmilzt bei 66^0 und erstarrt beim Erkalten zu einer strahlig-krystallinischen Masse, wird beim Reiben stark elektrisch, in Alkohol und Aether löslich.

Stillistearinsäure. $C_{30}H_{29}O_3 . HO$.

Diese Säure wird durch Verseifung des chinesischen Talges (wahrscheinlich von Stillingia sebifera Mich. oder Croton sebiferum Linné) erhalten, krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, löst sich leicht in heissem Alkohol, schwer in kaltem, leicht auch in Aether, schmilzt zwischen 61^0 und 62^0; bei

300⁰ wird sie noch nicht zersetzt, bei noch höherer Temperatur destillirt sie unzersetzt über. Ihr Bleisalz schmilzt bei 112⁰.

Palmitonsäure. $C_{31}H_{30}O_3 + HO$.

Diese Säure findet sich in der käuflichen Palmölseife mit Oelsäure gemengt; durch Umkrystallisiren ihres Kalisalzes und der freien Säure wird sie rein erhalten.

Sie krystallisirt in matten, körnigen, weissen Massen oder sternförmig vereinigten Flocken, schmilzt bei 53⁰ und erstarrt bei 51⁰ zu einer wachsartigen, durchscheinenden, kaum krystallinischen Masse (auf dem Bruche concentrische Wellen zeigend), ist unverändert destillirbar.

Ihr Kalksalz bildet eine opodeldocartige Seife, in der sich nur sehr allmählich dendritische Krystalle bilden.

Palmitinsäure. $C_{32}H_{31}O_3 + HO$.

Die Kaliseife von rohem, ausgepresstem Palmöl wird in heissem Alkohol gelöst und erkalten gelassen; das Kalisalz der Säure scheidet sich dann in concentrisch strahligen Warzen aus. Durch Umkrystallisiren des mit Knochenkohle behandelten Kalisalzes und Zersetzen desselben wird die Säure rein erhalten. Sie soll auch im Menschenfett, Hammeltalg und Wallrath vorkommen.

Diese Säure krystallisirt in atlasglänzenden Blättern, schmilzt bei 60⁰, erstarrt bei 58⁰ wieder krystallinisch, ist selbst im Kohlensäurestrome nicht ganz unverändert destillirbar. Ihre Salze gleichen denen der andern Fettsäuren.

Cetylsäure. $C_{32}H_{31}O_3 . HO$.

Diese Säure, auch Aethalsäure genannt, findet sich im Wallrath an Cetyloxyd gebunden, im japanischen Wachs an Lipyloxyd; sie entsteht durch Zersetzung des Wallraths mittelst concentrirter Kalilauge, oder durch Schmelzen von Kalihydrat mit Aethal. Wird nämlich 1 Th. Aethal (Verseifungsproduct des Wallraths) mit 6 Th. eines Gemenges von gleichen Theilen Kalihydrat und Aetzkalk auf 220⁰ erhitzt, so bildet sich unter Wasserstoffentwicklung das Kalisalz dieser Säure. Durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Ausscheiden durch Kochsalz wird die Seife entfärbt; das endlich in reinem Wasser gelöste Kalisalz (die Seife) wird mit Chlorbarium gefällt, und der Niederschlag, nachdem er durch Alkohol von unzersetztem Aethal befreit worden ist, durch Salzsäure zerlegt.

Diese Säure bildet farblose, glänzende Nadeln, schmilzt bei 57⁰ und lässt sich unzersetzt destilliren. Das Natronsalz krystallisirt in grossen, perlmutterglänzenden Blättern.

Aethalon, $C_{62}H_{62}O_2$, dem Aceton analog, wird durch Destillation von Cetylsäure mit einem Ueberschuss von gelöschtem Kalk erhalten, bildet kleine perlmutterglänzende Blättchen, die durch Umkrystallisiren in Alkohol zu reinigen sind.

Cetylaldehyd, $C_{32}H_{32}O_2$, wird aus Cetyloxydhydrat, Schwefelsäure und doppeltchromsaurem Kali dargestellt, krystallisirt in glänzenden Blättchen, schmilzt bei 52°, erstarrt bei 50° zu einer strahligen Masse, bräunt sich bei 160°, löslich in kochendem Alkohol und Aether; lässt sich mit Ammoniak nicht verbinden.

Bogsäure. $C_{33}H_{32}O_3 + HO$.

Dieselbe findet sich in gewissen irischen Torfmooren als Bogbutter, die durch Binden an Kali und Bleioxyd, Reinigen des Bleisalzes mit Aether, Zersetzung desselben durch Salzsäure und Auflösen in Alkohol rein erhalten wird. Aus Alkohol krystallisirt sie in weissen, feinen Nadeln, schmilzt bei 51°, löslich in heissem Alkohol und Aether, röthet Lakmus. Ihre Salze verhalten sich wie die der übrigen Fettsäuren.

Margarinsäure. $C_{34}H_{33}O_3 . HO$.

Diese Säure findet sich schon gebildet im Leichenfett, im Blute und in der Rindsgalle; sie entsteht vorzüglich bei der Verseifung des Menschenfetts, Rindstalgs, Hammeltalgs, Schweineschmalzes, wird aber am leichtesten aus Baumölkaliseife dargestellt, aus welcher das ölsaure Kali durch kalten Alkohol ausgezogen wird; das rückständige margarinsaure Kali löst man in kochenden Alkohol und lässt es daraus krystallisiren; es wird dann weiter wie das talgsaure Kali behandelt.

Die Margarinsäure ist der Talgsäure sehr ähnlich; sie unterscheidet sich von derselben nur durch ihre leichtere Schmelzbarkeit (bei 56°) und ihre dichter verwebten, perlmutterglänzenden Krystallnadeln. Die margarinsauren Salze sind den talgsauren Salzen fast in jeder Hinsicht sehr ähnlich; sie unterscheiden sich von diesen nur durch ihre leichtere Schmelzbarkeit. Bei vorsichtigem Erhitzen lässt sich die Margarinsäure nur zum Theil unzersetzt destilliren; immer bildet sich unter Verlust von Kohlensäure zugleich *Margaron* ($C_{34}H_{33}O_3 - CO_2 = C_{33}H_{33}O$); durch Salpetersäure wird die Margarinsäure in Bernsteinsäure und Kohlensäure verwandelt. Ihr Bleisalz schmilzt bei 172°.

Amid der Margarinsäure, *Margaramid*, $H_2N . C_{34}H_{33}O_2$, bildet sich, wenn Baumöl in mit Ammoniak gesättigtem Alkohol digerirt wird; feine, seidenglänzende Krystallnadeln, farblos, unlöslich in Wasser, löslicher in warmem Alkohol und Aether als in kaltem, krystallisirt daraus in glänzenden Blättern, schmilzt bei 60°, verbrennt entzündet wie Talg.

Man glaubte früher, dass durch Zersetzung der Margarine mit Schwefelsäure dieselbe in Glycerinschwefelsäure und Margarinsäure zerlegt würde; das erstere ist allerdings der Fall, allein Fremy hat gezeigt, dass bei diesem Processe sich drei neue Säuren von gleichem Radical bilden, die er *Metamar-*

garinsäure, *Hydromargarinsäure* und *hydromagaritische* Säure, Berzelius aber *piotinige Säure*, *Unterpiotinsäure* und *Piotinsäure* genannt hat; die erstere besteht nämlich aus $C_{35}H_{35}O_3$, die zweite aus $C_{35}H_{35}O_4$, und die dritte aus $C_{35}H_{35}O_5$.

Durch Behandlung von Margarinsäure mit Bleihyperoxyd wurde eine in Körnchen sich ausscheidende Fettsäure $= C_{34}H_{33}O_4 \cdot HO$ erhalten.

Stearinsäure. $C_{36}H_{35}O_3 \cdot HO$.

Diese Säure, die man auch *Talgsäure* nennt, und früher gewöhnlich $= C_{68}H_{66}O_5 \cdot 2\,HO$ zusammengesetzt ansah, wird am besten aus Hammeltalgseife dargestellt; diese löst man nämlich zunächst in 6 Th. warmem Wasser und giesst die Lösung in eine grosse Menge kalten Wassers; es setzt sich nun allmählich eine perlmutterglänzende Masse von doppelttalgsaurem und margarinsaurem Kali ab; diese beiden Salze werden in der zwanzigfachen Menge heissen Alkohols gelöst; beim Erkalten scheidet sich zuerst das talgsaure Salz ab; dieses wird endlich durch Salzsäure zersetzt, und die frei gewordene Talgsäure durch Umschmelzen mit Wasser von anhängender Salzsäure befreit. Auf einem kürzern Wege erhält man die Talgsäure, wenn man die durch Schwefelsäure aus einer Hammeltalgseife ausgeschiedenen Fettsäuren mit Alkohol von 0,83 spec. Gewicht auskocht; dieser lässt die Talgsäure rein zurück; durch Auflösen in heissem, absolutem Alkohol wird sie ziemlich gereinigt, indessen ist es besser, ihre alkoholische Lösung noch einer fractionirten Fällung mit essigsaurer Talkerde zu unterwerfen, wobei die zuerst niederfallenden Portionen des Talkerdesalzes die reine Stearinsäure enthalten.

Die Talgsäure krystallisirt mit 3,4 % Wasser verbunden in weissen, glänzenden Nadeln und Blättchen; sie ist ohne Geruch und Geschmack, schmilzt bei 70°, verbrennt wie Wachs, verbindet sich mit concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung, zersetzt in der Wärme kohlensaure Salze. Die talgsauren Alkalien zerlegen sich beim Kochen mit Wasser in doppelt talgsaures Salz, welches mit freiem Alkali aufgelöst bleibt. Der trocknen Destillation unterworfen, liefert sie *Margarinsäurehydrat*, eine eigenthümliche krystallisirbare Substanz, *Margaron* $= C_{33}H_{33}O$, und einen öligen Kohlenwasserstoff. Durch Salpetersäure, sowie durch Chromsäure und Wasser wird die Stearinsäure in Margarinsäure verwandelt.

Bassiasäure. $C_{36}H_{35}O_3 \cdot HO$.

Diese Säure, früher auch *Kokkeltalgsäure*, *Stearophansäure* genannt, wird aus dem Fette von *Bassia latifolia* und dem von *Cocculus indicus*

gewonnen durch Verseifen u. s. w.; sie ist sehr krystallinisch, schmilzt bei 70,5°, nicht fettig anzufühlen, leicht pulverisirbar, zum Theil unzersetzt zu verflüchtigen, röthet Lakmus, treibt Kohlensäure aus kohlensaurem Kali unter Aufbrausen aus, leicht löslich in heissem Alkohol und Aether, beim Erkalten daraus krystallinisch sich ausscheidend; bildet mit Basen fettsaure Salze, welche denen der andern Fettsäuren sehr ähnlich sind.

Behensäure. $C_{43}H_{41}O_3 + HO$.

Diese wird aus dem Behenöl (von den Früchten von Guilandina Moringa L.) durch Verseifung neben Margarinsäure und Oelsäure erhalten; sie ist durch Krystallisation aus Alkohol von der Margarinsäure zu trennen.

Glänzend weisse, harte, zerreibliche Nadeln, welche bei 76° schmelzen und bei 72° wieder erstarren.

Cerotinsäure. $C_{54}H_{53}O_3 + HO$.

Wird der kochende Auszug von Bienenwachs mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung gefällt, und das Bleisalz zerlegt, so erhält man diese Säure, welche im reinen Zustande krystallinisch, weiss, spröde ist und bei 80° schmilzt; in reinem Zustande ist sie unzersetzt destillirbar.

Melissinsäure. $C_{60}H_{59}O_3 . HO$.

Diese Säure wird durch Behandlung des aus der Verseifung des Myricins (einer im Wachs enthaltenen Substanz) hervorgegangenen Melissins mit Kalk oder Kali in der Hitze erhalten. Sie ist der Cerotinsäure sehr ähnlich, schmilzt aber erst bei 88 bis 89°.

II. Bernsteinsäuregruppe. $Cn\ Hn - {}_2\ O_3 . HO$.

In diese Gruppe gehören mehrere Säuren, die fast nur durch Oxydation der Fette und weniger anderen Stoffe mittelst Salpetersäure erzeugt werden, sie bilden sich hierbei oft neben Säuren der ersten Gruppe und unterscheiden sich von diesen besonders durch ihre leichte Krystallisirbarkeit und geringere Flüchtigkeit. Sie sind folgende:

Bernsteinsäure $C_4\ H_2O_3 . HO$.
Lipinsäure . . $C_5\ H_3O_3 . HO$.
Adipinsäure . $C_6\ H_4O_3 . HO$.
Pimelinsäure . $C_7\ H_5O_3 . HO$.

Korksäure . . $C_8 H_6 O_3 . HO$.

Brenzölsäure . $C_{10} H_8 O_3 . HO$.

Es ist kaum nöthig darauf aufmerksam zu machen, dass Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure und Brenzölsäure sich von den Säuren der ersten Gruppe: Essigsäure, Metacetonsäure, Buttersäure und Baldriansäure nur durch 1 Aeq. Wasserstoff unterscheiden; man dürfte daher nicht abgeneigt sein, diese Säuren, analog denen der ersten Gruppe, als Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Oxalsäure oder als Oxydationsstufen eines mit Kohlenwasserstoffen copulirten Doppelatoms von Kohlenstoff anzusehen; der Kohlenwasserstoff wäre hier aber polymer dem ölbildenden Gase; ihre generelle Formel wäre demnach $(CH)_n . C_2 O_3$ oder $(C_n H_n) \frown C_2 . O_3$. Indessen sprechen für diese Anschauungsweise bei weitem nicht so viel Gründe, wie bei der ersten und der vierten Gruppe organischer Säuren.

Die hierher gehörigen Säuren haben folgende Eigenschaften mit einander gemein: sie sind leicht krystallisirbar, schmelzen erst über 100°, bei höherer Temperatur verwandeln sie sich in einen erstickenden Dampf und sublimiren sich unzersetzt in Nadeln; bei gewöhnlicher Temperatur sind sie geruchlos, von saurem Geschmack, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich; sie röthen Lakmus.

Bernsteinsäure. $C_4 H_2 O_3 + HO. \bar{Su}$.

Die Bernsteinsäure, *Acidum succinicum*, findet sich nicht blos im Bernstein und in einigen Terpentinsorten, sondern auch in *Artemisia absinthium*, *Lactuca virosa* und *sativa;* bei manchen Gährungsarten bildet sie sich aus andern organischen Säuren, namentlich aus Aepfelsäure, Asparaginsäure, Fumarsäure, Maleïnsäure, Aconitsäure; Wachs, Stearinsäure, Margarinsäure, Wallrath und andere Fette, ja selbst Buttersäure, liefern bei längerer Digestion mit Salpetersäure sehr viel Bernsteinsäure; man erhält sie durch trockne Destillation von Bernsteingrus, am besten mit Schwefelsäure gemengt; das Destillat wird durch Thierkohle gereinigt, durch Kochen mit Salpetersäure wird die Säure vollkommen rein. Noch leichter erhält man sie, wenn man 1 Pfd. äpfelsauren Kalk (oder mit Kalkmilch versetzten Vogelbeersaft) mit 6 Th. Wasser und 1 oder 1⅓ Unze faulendem Käse oder 1½ Unzen Hefe bei gewöhnlicher Temperatur oder höchstens bei 30° stehen lässt. Nach Verlauf von ungefähr 10 Tagen setzen sich dann mit kohlen-

saurem Kalk untermengte Krystalle von bernsteinsaurem Kalk ab; dieser wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Gyps abfiltrirt und bis zur Krystallhaut verdunstet, dann mit Spiritus versetzt, um den noch gelösten Gyps zu fällen oder nach erneutem Zusatz von Schwefelsäure den etwa noch unzersetzten sauren bernsteinsauren Kalk zu zerlegen; durch Abdampfen der Flüssigkeit, Umkrystallisiren und Behandeln mit etwas Thierkohle wird die Bernsteinsäure rein erhalten.

Sie krystallisirt mit 1 At. Wasser in schiefen rectangulären Prismen, ist ohne Geruch, luftbeständig, schmilzt bei 180°, sublimirt bei 235° in Nadeln oder Blättchen, welche noch ½ At. Wasser enthalten; ein Sublimat wasserfreier Bernsteinsäure erhält man, wenn man sie mit wasserfreier Phosphorsäure gemengt erhitzt; die wasserfreie Säure schmilzt bei 145° und siedet bei 250°; sie löst sich in Wasser und Alkohol, röthet Lakmus, wird durch Salpetersäure nicht zerstört, mit Dämpfen wasserfreier Schwefelsäure zusammengebracht, bildet sie die *Bernsteinschwefelsäure*, *Succinschwefelsäure*, $C_8H_3O_5 + 2\ SO_3$.

Mit Basen bildet sie theils lösliche, theils unlösliche Salze; von erstern sind mehrere krystallisirbar; sie lassen sich meist bis auf + 200° ohne Zersetzung erhitzen; mit Alkalien bildet diese Säure theils neutrale, theils saure Salze, mit Erden nur neutrale, und mit Metalloxyden theils neutrale, theils basische.

Bernsteinsaures Ammoniak ist nur in flüssiger Form neutral, beim Abdampfen krystallisirt ein saures Salz in Nadeln, das neutrale wird zur Trennung von Mangan und Eisen angewendet.

Mit empyreumatischem Oel noch gemengt, bildet das bernsteinsaure Ammoniak den *Liq. C. C. succinatus* der Officinen.

Amid der Bernsteinsäure, *Succinamid*, $H_2N \cdot C_4H_2O_2$, entsteht, wenn Bernsteinsäureaether mit Aetzammoniak versetzt wird; es bildet weisse körnige Krystalle, in kaltem Wasser unlöslich; beim Kochen mit Alkalien bildet es unter Entwicklung von Ammoniak bernsteinsaures Alkali ($C_4H_4NO_2 + HO + KO = KO \cdot C_4H_2O_3 + H_3N$).

Succinimid, $HN \cdot C_8H_4O_4$; unterwirft man Succinamid der trocknen Destillation, oder bringt man wasserfreie Bernsteinsäure mit trocknem Ammoniakgas zusammen, so bildet sich Wasser und Succinimid $C_8H_4O_6 + H_3N = H_2O_2 + C_8H_5NO_4$, ein weisser, krystallisirbarer, schmelzbarer, löslicher Körper, welcher durch Kochen mit Kalilauge in Ammoniak und Bernsteinsäure unter Aufnahme von 2 Atomen Wasser zerfällt.

Lipinsäure. $C_5H_3O_3 \cdot HO$.

Diese Säure, auch Brenzweinsäure genannt, wird zugleich mit Adipinsäure, Pimelinsäure, Buttersäure u. s. w. durch Zersetzung der Oel-

säure mittelst Salpetersäure erhalten; rein gewinnt man sie dagegen durch Zersetzung der Brenzölsäure mittelst Salpetersäure; kocht man nämlich Brenzölsäure so lange mit Salpetersäure (8 Tage lang), als sich noch salpetrige Säure entwickelt, so erhält man sie vollkommen rein, wenn man die Salpetersäure durch Kochen nach wiederholtem Zusatz von Wasser allmählich austreibt. Erhitzt man Weinsäure längere Zeit über 220°, so sublimirt sich diese Säure vollkommen rein. Sie krystallisirt in verlängerten, stumpf zugespitzten, in Gruppen vereinigten Blättchen; sie löst sich leichter in Wasser als die andern Säuren dieser Gruppe, sehr leicht auch in Alkohol und Aether; etwas über 100° schmilzt sie unter Abgabe des basischen Wassers, erstarrt beim Erkalten zu einer fasrigen Masse, auf der sich rechtwinklige Nadeln ansetzen; bei höherer Temperatur verbreitet sie einen erstickenden Dampf und sublimirt in langen Nadeln. Ihre Salze sind meist auflöslich, ausser Eisen-, Kupfer- und Silbersalze; ihre Lösungen werden daher nicht durch neutrales essigsaures Bleioxyd, wohl aber durch basisches gefällt.

Adipinsäure. $C_6H_4O_3 . HO$.

Von den übrigen Säuren dieser Gruppe durch Krystallisation getrennt, bildet sie rundliche, zuweilen halbkugelförmige, strahlige Massen von weniger saurem Geschmack als die folgende Säure, leicht löslich in siedendem Wasser, so wie auch in Alkohol und Aether, schmilzt bei 130° und sublimirt unzersetzt. Ihre Salze sind löslich, auch die Blei- und Kupferoxydsalze, nur das Silbersalz ist unlöslich.

Nach Bromeis schmilzt diese Säure bei 145° und ihre Zusammensetzung ist $C_{14}H_9O_7 + 2HO$.

Pimelinsäure. $C_7H_5O_3 . HO$.

Diese wird ebenfalls durch Umkrystallisiren von den andern Säuren dieser Gruppe, namentlich der Korksäure, getrennt; sie bildet harte, krystallinische Körner, schmeckt stärker sauer als Korksäure, schmilzt bei 134° (oder 114°) und sublimirt unzersetzt in weissen, federförmigen, seidenglänzenden Blättchen, löst sich bei 18° in 35 Th. Wasser, leichter in heissem, auch in Alkohol und Aether und unzersetzt in concentrirter Schwefelsäure. Ihre Alkali- und Erdsalze sind löslich, die Metallsalze meist unlöslich.

Korksäure. $C_8H_6O_3 . HO$.

Bei der Digestion von Korkschnitzeln mit Salpetersäure erzeugt sich ein gelbes, wachsartiges Fett, eine holzartige Substanz, Oxalsäure und diese Säure; in grösster Menge bildet sie sich aber mit den vorhergehenden Säuren dieser Gruppe (und zwar ohne Oxalsäure) bei Behandlung von stearinsäure- oder margarinsäurehaltiger Oelsäure, Leinöl oder Ricinusöl mit Salpetersäure. Sie bildet fettartige, weiche Nadeln und Blättchen, schmeckt sauer, schmilzt im feuchten Zustande bei 50 bis 54°, im trocknen aber erst bei 120°; bei höherer Temperatur destillirt sie in kleinen Tropfen über, die beim Erkalten in langen eisartigen Nadeln erstarren; sie löst sich schwer in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, leicht dagegen in denselben Menstruis beim Siedepunkte. Die alkalischen Salze sind in Wasser löslich, ebenso die der alkalischen Erden, welche jedoch durch Alkohol gefällt werden; die andern Salze sind meist schwer oder unlöslich in Wasser.

Brenzölsäure. $C_{10}H_8O_3 . HO$.

Diese Säure, auch Fettsäure, *Acidum sebacicum, pyroleïcum* genannt, entsteht bei der trocknen Destillation der Oelsäure und zwar nur aus dieser und keinem andern Fette, so dass man den Elaïngehalt eines Fettes aus der Gegenwart der Fettsäure im Destillationsproducte erkennen kann; sie bildet sich aber auch durch Verseifen des Amids der Ricinusölsäure und durch Zersetzung des Rautenöls mittelst Salpetersäure. Zu ihrer Darstellung wird das Destillat von Oelsäure so lange mit Wasser ausgekocht, als sich noch Krystalle beim Erkalten daraus absetzen; durch wiederholtes Umkrystallisiren wird die Säure gereinigt.

Diese Säure bildet weisse, perlmutterglänzende, nadelförmige, sehr lockere Krystalle, ist überhaupt der Benzoësäure sehr ähnlich, schmilzt bei 127°, ohne ihr basisches Wasser zu verlieren, zu einem farblosen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Oel, sublimirt bei höherer Temperatur unzersetzt, in kaltem Wasser wenig, in heissem dagegen sowie in Alkohol und Aether leicht löslich, schmeckt mehr stechend als sauer, röthet Lakmus, kann unzersetzt mit Salpetersäure gekocht werden. Wird sie jedoch längere Zeit mit Salpetersäure gekocht, so entwickelt sich salpetrige Säure und sie wird vollkommen in Lipinsäure umgewandelt, indem sie unter Aufnahme

von 5 At. Sauerstoff 2 At. Lipinsäurehydrat liefert, denn $C_{10}H_8O_3 + 5\,O =$ $2\,C_5H_3O_3 \,.\, HO$.

Ihre **Salze** sind denen der Benzoësäure sehr ähnlich; die alkalischen leicht löslich in Wasser, die der alkalischen Erden schwer, die der übrigen Basen unlöslich.

Von der Benzoësäure unterscheidet sie sich dadurch, dass ihre heisse, wässrige Lösung Silberoxyd- und Quecksilberoxydulsalze fällt und die sublimirte Säure schwieriger krystallisirt.

Amid der Fettsäure, $C_{20}H_{20}N_2O_4$, entsteht durch Mischen einer concentrirten Ammoniaklösung mit Fettsäureaether, bildet körnige Krystallmassen, unlöslich oder schwer löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, leicht löslich in den siedenden Menstruis, wird von kalten alkalischen Lösungen nicht zersetzt. Durch Behandlung mit Salzsäure geht es in **Fettaminsäure**, $C_{20}H_{19}NO_6$, über.

III. Oelsäuregruppe $= C_n\,H_{n\,-\,3}\,O_3\,.\,HO$.

In dieser Gruppe stellen wir mehrere Säuren zusammen, welche fast nur das gemeinsam haben, dass ihre Zusammensetzung der oben bezeichneten Formel entspricht; sie sind:

Akrylsäure . . .	=	$C_6\,H_3\,O_3\,.\,HO$.
Angelicasäure, Camphersäure	=	$C_{10}H_7\,O_3\,.\,HO$.
Damalursäure .	=	$C_{14}H_{11}O_3\,.\,HO$.
Campholsäure .	=	$C_{20}H_{17}O_3\,.\,HO$.
Damolsäure . .	=	$C_{26}H_{23}O_3\,.\,HO$. (?).
Oelsäure	=	$C_{36}H_{33}O_3\,.\,HO$.
Döglingsäure . .	=	$C_{38}H_{35}O_3\,.\,HO$.
Erucasäure . . .	=	$C_{44}H_{41}O_3\,.\,HO$.

An die Döglingsäure schliesst sich eine andre Säure an, die bei gleichem Radical 5 Atome Sauerstoff enthält, nämlich die Ricinusölsäure $= C_{38}H_{35}O_5\,.\,HO$.

Die Säuren mit hohem Atomgewichte sind zum Theil sehr verschieden von den ersten 6 Säuren; von den letztern sind 3, die Angelicasäure, Camphersäure und Campholsäure krystallisirbar und noch bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt destillirbar; die 3 andern sind tropfbar flüssig und sehr flüchtig; möglich daher, dass jene gar nicht in diese Gruppe gehören. Die 4 letztbezeichneten Säuren sind die eigentlichen Oelsäuren; es ist möglich, dass sie zur Akrylsäure und Damalursäure in demselben Verhältnisse ste-

hen, wie die festen Fettsäuren der ersten Gruppe zu den flüchtigen derselben Gruppe. Die eigentlichen Oelsäuren sind bei mittlerer Temperatur ölig flüssig, krystallisiren nur bei niedern Temperaturen, jedoch meist noch über 0°, röthen Lakmus schwach, sind nicht flüchtig und stimmen sonst in den meisten physikalischen und chemischen Eigenschaften mit den Fetten und festen Fettsäuren überein (vergl. oben S. 284).

Akrylsäure. $C_6H_3O_3 . HO$.

Dieselbe bildet sich durch Oxydation des Akroleïns an der Luft oder durch Silberoxyd; wasserklare Flüssigkeit, Geruch nach brenzlicher Essigsäure, rein saurer Geschmack; mit Salpetersäure verwandelt sie sich in Essigsäure und Ameisensäure, bildet mit Basen lösliche krystallisirbare Salze.

Angelicasäure. $C_{10}H_7O_3 . HO$.

Diese Säure, auch *Sumbulolsäure* genannt, findet sich in der Wurzel von *Angelica officinalis* und in der *Moschuswurzel* (*Rad. Sumbul*) und wird daraus erhalten, wenn dieselbe mit etwas Kalkhydrat gekocht und das Decoct mit Schwefelsäure versetzt und destillirt wird; das Destillat wird mit Kali versetzt, eingedampft und wieder durch Schwefelsäure zerlegt; aus diesem zweiten Destillate scheiden sich allmählich die Krystalle dieser Säure ab.

Diese Säure bildet farblose Krystalle, die bei 45° schmelzen, von eigenthümlich aromatischem Geruche, sie siedet bei 190° und destillirt unzersetzt, schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, röthet Lakmus.

Ihre Salze sind fast sämmtlich in Wasser und Alkohol löslich, verlieren aber beim Abdampfen ihrer Lösungen einen Theil ihrer Säure.

Camphersäure. $C_{10}H_7O_3 . HO$.

Diese Säure bildet sich beim Erhitzen von Campher mit Salpetersäure in Destillationsgefässen ($C_{10}H_8O + 3\,O = HO + C_{10}H_7O_3$); sie krystallisirt in farblosen Blättchen oder Nadeln, schmeckt säuerlich bitter, verbreitet erst beim Erhitzen einen campherartigen, zugleich stechenden Geruch, schmilzt ohne Zersetzung bei 170°, verflüchtigt sich aber nur zum Theil unzersetzt; löst sich in Wasser und Aether, leichter noch in Alkohol. Das

Sublimat ist wasserfreie Säure, die sich im Wasser nur allmählich wieder in das Hydrat verwandelt.

Ihre **Salze** zersetzen sich beim Erhitzen und lassen sich an der Luft entzünden; viele derselben sind löslich und haben einen bittern, schwach gewürzhaften Geschmack.

Erwärmt man Camphersäure mit concentrirter Schwefelsäure auf 45⁰ bis 50⁰, so bildet sich unter Entwicklung von Kohlenoxyd ein grüner Farbstoff und **Camphers chwefelsäure**, $C_9H_7O_3 + SO_2 + HO$; sechsseitige farblose Prismen, von sehr saurem Geschmack, in Wasser löslich, so wie auch in Alkohol und Aether, röthet Lakmus, bildet lösliche Salze.

Die Camphersäure ist der oben beschriebenen Angelicasäure isomer.

Damalursäure. $C_{14}H_{11}O_3 . HO.$

Diese noch wenig untersuchte Säure ist unter den Destillationsproducten mit Salzsäure versetzten Kuhharns gefunden worden; sie bildet eine ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem, der Baldriansäure nicht unähnlichem Geruche, etwas schwerer als Wasser, etwas darin auflöslich, röthet Lakmus stark, giebt mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen weissen, unter dem Mikroskop krystallinisch erscheinenden Niederschlag. Ihr Silbersalz verändert sich am Lichte nicht; ihr Barytsalz ist krystallisirbar, in Wasser löslich, bräunt Curcumaepigment, schmilzt beim Erhitzen nicht, und hinterlässt nach dem Glühen kohlensauren Baryt in der Form des ursprünglichen Salzes.

Campholsäure. $C_{20}H_{17}O_3 . HO.$

Werden Campherdämpfe über ein auf 300⁰ erhitztes Gemenge von Kali und Kalk geleitet, so werden sie ohne Gasentwicklung vollständig absorbirt; die heisse Lösung der Salzmasse lässt auf Zusatz einer stärkern Säure die fragliche Substanz niederfallen, die durch Sublimation gereinigt wird.

Diese Säure ist krystallisirbar, schmilzt bei 80⁰, destillirt bei 250⁰ unverändert über, löst sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser, röthet Lakmus schwach.

Campholsaurer Kalk ist krystallinisch, weiss, in kaltem Wasser leichter als in warmem löslich.

Wird Campholsäure mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, so bildet sich *Campholen*, $C_{18}H_{16}$, ein farbloses Oel, welches bei 135⁰ siedet.

Damolsäure. $C_{26}H_{23}O_3.$

Dieselbe findet sich neben der Damalursäure unter den flüchtigen Säuren des Kuhharns; sie ist tropfbarflüssig, schwerer als Wasser, röthet Lakmus, wenig löslich in Wasser; sie bildet ein krystallisirbares, aber beim Erhitzen schmelzbares Barytsalz.

Oelsäure. $C_{36}H_{33}O_3 + HO$.

Diese Säure, die man auch Elaïnsäure nennt, findet sich im Leichenfett, im Blute und in der Rindsgalle bereits gebildet vor; sie entsteht bei der Verseifung der meisten Fette, insbesondere der fetten Oele; am besten erhält man daher die Oelsäure durch Ausziehen solcher Oelseifen mit kaltem, absolutem Alkohol; in diesem löst sich das ölsaure Kali auf, das margarinsaure und stearinsaure Salz bleibt grösstentheils ungelöst; die Oelseife wird dann mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, und aus dem getrockneten Niederschlage durch kochenden Aether das ölsaure Bleioxyd aufgelöst. Aus dem ölsauren Bleioxyd kann man sie durch Zersetzung desselben mit kohlensauren Alkalien und Zerlegung derselben mit Schwefelsäure isolirt erhalten. Sie ist aber in diesem Zustande immer braun gefärbt und enthält bereits Oxydationsproducte. Um sie zu reinigen, wird sie mit überschüssigem Ammoniak versetzt und durch Chlorbarium gefällt; der praecipitirte ölsaure Baryt wird zu wiederholten Malen in kochendem, mässig concentrirtem Weingeist gelöst, aus dem er sich in krystallinischen Schüppchen beim Erkalten wieder abscheidet; das blendend weisse, lockre Pulver desselben wird durch Weinsäure zerlegt und mit Wasser abgewaschen. Man kann die Oelsäure auch dadurch rein erhalten, dass man sie auf — 6 bis 7° erstarren lässt und dann auspresst; da die Verunreinigungen der Oelsäure bei dieser Temperatur noch flüssig sind, so bleibt die Oelsäure rein zurück. Die Säure darf nur in einem Strome von Kohlensäure entwässert und überhaupt nur bei einer Temperatur unter + 10° behandelt werden, weil sie ausserdem schnell sich umwandelt.

Die völlig reine Oelsäure ist über + 14° wasserhell, farblos, von öliger Consistenz, geruch- und geschmacklos, ohne Reaction auf Lakmus; bei + 4° bildet sie eine weisse, krystallinische Masse, die im Moment ihres Festwerdens sich stark zusammenzieht und den noch öligen Theil auspresst; sie ist dann sehr hart und in diesem Zustande luftbeständig; im flüssigen Zustande zieht sie aber Sauerstoff an und wird dadurch umgewandelt.

Die Oelsäure ist, wie alle Fettsäuren, sehr geneigt, saure und basische Salze zu bilden; die ölsauren Salze überhaupt sind weich, schmierig, *nicht* krystallisirbar. Das ölsaure Bleioxyd ist ein weisses Pulver, welches bei 80° zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt.

Die Oelsäure zersetzt sich in der Hitze in Kohle, Kohlensäure, Kohlenwasserstoffverbindungen, ferner in Caprinsäure und Caprylsäure und eine

Säure, die sonst durch keines andern Fettes Zersetzung gebildet wird, nämlich die in der zweiten Gruppe beschriebene „Fettsäure."

Bei gewöhnlicher Temperatur absorbirt die Oelsäure bei Luftzutritt ungefähr ihr 20faches Volumen Sauerstoff, ohne Kohlensäure zu entwickeln; die dickflüssige, durch Chlorcalcium entwässerte Säure enthält 1 At. Sauerstoff mehr und 1 Aeq. Wasserstoff weniger als die ursprüngliche Oelsäure.

Wird die Oelsäure bei höherer Temperatur der Einwirkung des Sauerstoffs ausgesetzt, so nimmt sie in kurzer Zeit einen ranzigen Geruch an, wird gelblich und leichter schmelzbar, und erstarrt in der Kälte nicht mehr vollständig; ihre Zusammensetzung ist dann der Formel entsprechend $C_{34}H_{33}O_5$. Bei der trocknen Destillation der umgewandelten Oelsäure bildet sich immer noch viel Caprinsäure und Caprylsäure, aber wenig oder keine Fettsäure.

Wird Oelsäure mit rauchender Salpetersäure zersetzt, so bilden sich die Säuren der ersten Gruppe von der Essigsäure an bis zur Caprinsäure, nämlich ausser diesen Metacetonsäure, Buttersäure, Baldriansäure, Capronsäure, Oenanthsäure, Caprylsäure und Pelargonsäure.

Durch Zersetzung der Oelsäure mit Salpetersäure hat man auch folgende weniger flüchtige Säuren hervorgebracht, nämlich *Korksäure, Pimelinsäure, Lipinsäure, Adipinsäure* und *Azoleïnsäure* oder *Oenanthsäure*, die meist unter der zweiten Gruppe beschrieben sind.

Wie von der Margarine, glaubte man auch früher von der Elaïne, dass sie bei der Behandlung mit Schwefelsäure neben Glycerinschwefelsäure die gewöhnliche Oelsäure liefere; allein Fremy hat auch von dieser dargethan, dass sie zwei ganz andre flüssige Säuren bildet, die einander isomer sind. Fremy nennt dieselben *Hydroleïnsäure* und *Metoleïnsäure;* Berzelius *Lipinsäure* und *Paralipinsäure;* ihre Zusammensetzung ist $= C_{35}H_{32}O_4 + HO$. Unterwirft man diese Säuren der trocknen Destillation, so liefern sie unter Abgabe von 2 Atomen Kohlenoxyd und 1 Atom Kohlensäure zwei polymere Oele ($C_{35}H_{32}O_4 - C_3O_4 = C_{32}H_{32}$), nämlich *Oleën,* C_3H_3, welches bei 55° siedet, und *Elaën,* C_4H_4, welches erst bei 110° kocht.

Elaïdinsäure, $C_{36}H_{33}O_3 . HO$ (also isomer der Oelsäure), entsteht, wenn Oelsäure mit salpetriger Säure behandelt wird, wobei die ganze Masse krystallinisch erstarrt; hierbei findet keine Gasentwicklung statt. Im erstarrten Zustande ist ihr die Oelsäure sehr ähnlich; während aber diese aus alkoholischer Lösung bei starkem Abkühlen in langen Nadeln krystallisirt, scheidet sich die Elaïdinsäure in grossen Blättern ab; sie schmilzt erst bei 45°, lässt sich zum Theil unzersetzt destilliren, löst sich in Alkohol und Aether leicht, röthet Lakmus stark. Im flüssigen Zustande zieht auch diese Säure,

wiewohl langsamer als Oelsäure, Sauerstoff aus der Luft an und verwandelt sich in eine höhere Oxydationsstufe desselben Radicals = $C_{36}H_{33}O_8$.

Eine genügende Erklärung der Wirkungsweise der salpetrigen Säure bei Umwandlung der Oelsäure in Elaïdinsäure hat man noch nicht zu geben vermocht.

Döglingsäure. $C_{38}H_{35}O_3 + HO$.

Diese Säure, welche sich ihrer Zusammensetzung nach als eine niedere Oxydationsstufe des Radicals der Ricinusölsäure betrachten lässt, wird aus dem Thran von *Balaena rostrata* erhalten. Aus dem durch Aether gereinigten Bleisalze wird die Döglingsäure im reinen Zustande ganz wie die Oelsäure erhalten.

Diese Säure ist bei 16° vollkommen flüssig, erstarrt einige Grade über 0, ist gelb und röthet Lakmus. Fettsäure giebt sie bei der trocknen Destillation nicht.

Ricinölsäure. $C_{38}H_{35}O_5 + HO$.

Nachdem die durch Verseifung des Ricinusöls entstandenen Fettsäuren in Alkohol gelöst und daraus die feste Margaritinsäure abgeschieden worden ist, wird die Weingeistlösung verdunstet, wo dann bei niederer Temperatur der Rückstand erstarrt. Das Bleisalz dieser Säure ist in Aether löslich, und hieraus kann dann leicht die Säure getrennt und ganz so wie oben die Oelsäure durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Chlorbarium u. s. w. gereinigt werden.

Diese Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, ölig, hellweingelb, vollkommen geruchlos, aber von kratzendem Geschmacke; spec. Gewicht = 0,94; sie erstarrt bei — 6° bis 10° zu einer weissen, kugeligen Masse vollständig, löst sich in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse, röthet Lakmus deutlich und zersetzt kohlensaure Salze. Aus der Luft absorbirt sie keinen Sauerstoff; bei stärkerem Erhitzen zersetzt sie sich, liefert aber nicht Fettsäure. Die meisten Salze dieser Säure sind krystallisirbar, ausser denen der Alkalien.

Ricinolamid, $H_2N \cdot C_{36}H_{33}O_4$, entsteht durch Einwirkung einer weingeistigen Ammoniaklösung auf Ricinusöl, krystallisirt in weissen Warzen, schmilzt bei 66°, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, zersetzt sich mit Alkalien nur in der Hitze, mit starken Säuren schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Destillirt man *ricinusölsaures Kali* mit sehr concentrirter Kalilauge, so entweicht Wasserstoff, *fettsaures Kali* bleibt zurück und *Caprylalkohol* destillirt über.

Senfölsäure. $C_{44}H_{41}O_3 + HO$.

Diese Säure, auch Erucasäure, findet sich im fetten Oele des schwarzen und weissen Senfs an Lipyloxyd gebunden und wird daraus durch Verseifen und Zerlegung der gebildeten Bleiseife mittelst Aether gewonnen; das in Aether unlösliche Bleisalz enthält diese Säure und wird daraus nach bekannten Methoden dargestellt. Diese Säure krystallisirt in glänzenden Nadeln, schmilzt bei 34° und erstarrt bei 33°.

IV. Benzoësäuregruppe. $Cn\ Hn\ _{—9}\ O_3$ oder O_5.

Die in dieser Gruppe zusammengestellten Säuren bieten nicht bloss in ihren Zusammensetzungs- und Zersetzungsverhältnissen, sondern auch in ihren physischen Eigenschaften die grössten Aehnlichkeiten dar, so dass sie oft nur durch die Elementaranalyse von einander unterschieden werden können. Viele derselben kommen in der Natur in aetherischen Oelen oder Balsamen bereits gebildet vor, einige werden nur durch Zersetzung und zwar durch Oxydation derselben erhalten; ja, die niedern Oxydationsstufen ihrer Radicale sind oft bekannte flüchtige Oele des Pflanzenreichs.

Diese Säuren sind sämmtlich fest, leicht in Nadeln oder Schuppen krystallisirbar, geruchlos in reinem Zustande, schmelzbar und ohne Zersetzung zu verflüchtigen, schwer löslich in kaltem Wasser; aus heissem, in dem sie sich reichlich auflösen, scheiden sie sich sämmtlich krystallinisch aus, in Alkohol und Aether sind sie leicht löslich; alle röthen Lakmus. Dieselben Analogien bieten ihre Salze dar.

Rücksichtlich ihrer Zusammensetzung ist zu bemerken, dass nur die Zimmtsäure und Cumarinsäure einen Kohlenwasserstoff enthalten, welcher nicht der Formel $C_nH_{n\ —9}O_3$ entspricht. Im isolirten Zustande enthalten sie sämmtlich 1 At. basisches Wasser. Von den Radicalen, welche mit 5 At. Sauerstoff Säuren bilden, kennt man auch Säuren mit 3 At. Sauerstoff, wie folgt:

Benzoësäure	$= (C_{14}H_5)O_3$	Salicylsäure	$= (C_{14}H_5)O_5$.
Zimmtsäure	$= (C_{18}H_7)O_3$	Cumarinsäure	$= (C_{18}H_7)O_5$.

Toluylsäure $= (C_{16}H_7)O_3$ Anissäure $= (C_{16}H_7)O_5$.
Copaivasäure $= C_{40}H_{31}O_3$ Copalsäure $= C_{40}H_{31}O_5$.

Dieser Gruppe von Säuren schliessen sich noch die Myroxylinsäure, $C_{15}H_6O_3$, und mehrere Harzsäuren an.

Die niedern Oxyde jener Radicale kennt man nicht im isolirten Zustande, sondern nur in Verbindung mit Wasserstoff, wo sie dann bald mehr saure, bald mehr basische, bald indifferente flüchtige Oele oder Stearoptene bilden; richtiger sieht man jedoch diese Körper wohl als niedere Oxyde derjenigen Kohlenwasserstoffe an, welche entstehen, wenn der Wasserstoff des Wassers der freien Säure mit zum Radical gerechnet wird, wie aus Folgendem ersichtlich ist:

Benzoësäurehydrat	$= C_{14}H_6\,O_4$	Bittermandelöl	$= C_{14}H_6\,O_2$.
Salicylsäure -	$= C_{14}H_6\,O_6$	Salicylige Säure	$= C_{14}H_6\,O_4$.
Zimmtsäure -	$= C_{18}H_8\,O_3$	Cinnamylwasserstoff	$= C_{18}H_8\,O_2$.
Cumarinsäure -	$= C_{18}H_8\,O_6$	Cumarin	$= C_{18}H_8\,O_4$.
Cuminsäure -	$= C_{20}H_{12}O_4$	Cuminöl	$= C_{20}H_{12}O_2$.

Die meisten dieser andern Oxyde verwandeln sich beim blossen Zutritt der Luft allmählich in die entsprechenden Säuren; sie lassen sich fast alle mit Chlor, Brom, Iod und Schwefel verbinden, indem sie dabei 1 Aeq. Wasserstoff verlieren.

Mit ätzenden Alkalien, Baryt oder Kalk erhitzt, liefern die meisten der Hydrate der Säuren mit 3 At. Sauerstoff sauerstofffreie Oele unter Verlust von meist 2 At. Kohlensäure. Auf diese Weise giebt

Benzoësäurehydrat = Benzol : $C_{14}H_6O_4 - 2\,CO_2 = C_{12}H_6$.
Cuminsäure - = Cumol : $C_{20}H_{12}O_4 - 2\,CO_2 = C_{18}H_{12}$.
Toluylsäure - = Toluol : $C_{16}H_8O_4 - 2\,CO_2 = C_{14}H_8$.

Aus den drei letztgenannten öligen Körpern kann durch Chlor, Brom, Iod, Cyan, Untersalpetersäure, schweflige Säure u. s. w. nur 1 At. Wasserstoff ausgetrieben werden, so dass man geneigt wird, diese Stoffe als Verbindungen von Kohlenwasserstoff mit Wasserstoff $= C_nH_{n-7}$. H anzusehen; wir erhalten so drei neue Kohlenwasserstoffradicale $= C_{12}H_5$ Phenyl, $C_{18}H_{11}$ Cumyl und $C_{14}H_7$ Toluyl, deren Anzahl wir später noch unter den flüchtigen Oelen des Pflanzenreichs oder der trocknen Destillation vermehrt finden werden. Gleich dem Methyl, Aethyl und andern Kohlenwasserstoffen der Formel $C_n H_{n+1}$, gehen diese auch in die Alkaloïde ein und ersetzen dort ein oder mehrere Atome Wasserstoff im Ammoniak. Es sprechen also hier dieselben Gründe, wie bei der ersten Gruppe organischer Säuren, für

die Hypothese, die betreffenden Säuren als Verbindungen der oben erwähnten Kohlenwasserstoffe, C_nH_{n-7}, mit Oxalsäure, oder als Oxyde mit diesen copulirten Kohlenstoffs anzusehen, so dass wir dafür folgende rationelle Formeln erhalten:

$$\text{Benzoësäure} = (C_{12}H_5)\frown C_2 . O_3 . HO$$
$$\text{Cuminsäure} = (C_{18}H_{11})\frown C_2 . O_3 . HO$$
$$\text{Toluylsäure} = (C_{14}H_7)\frown C_2 . O_3 . HO$$

Der Zimmtsäure, die 2 Atome Wasserstoff weniger enthält als die allgemeine Formel dieser Gruppe verlangt, entspricht das Cinnamol $C_{16}H_7 . H$; man kann sie daher als constituirt betrachten $= (C_{16}H_7)\frown C_2 . O_3 . HO$. Die Anissäure giebt, mit überschüssigen Erden erhitzt, gleich den vorgenannten Säuren einen öligen Körper, das Anisol, welches aber neben Kohlenwasserstoff noch 2 Atome Sauerstoff besitzt $= C_{14}H_8O_2$; da auch in diesem Körper 1 Atom Wasserstoff durch Untersalpetersäure vertreten werden kann, so könnte man ihn als eine Wasserstoffverbindung $C_{14}H_7O_2 . H$ und die Anissäure $= (C_{14}H_7O_2)\frown C_2 . O_3 . HO$ betrachten. Es würde hier demnach zwischen Anissäure und Toluylsäure ungefähr dasselbe Verhältniss obwalten, wie etwa zwischen Milchsäure und Metacetonsäure.

Benzoësäure. $C_{14}H_5O_3 . HO. \bar{Bz}$.

Diese Säure findet sich im Benzoëharz und vielen andern Harzen, bildet sich aus dem flüchtigen Bittermandelöl durch Oxydation an der Luft; man gewinnt sie aus dem Benzoëharz durch Destillation oder durch Vermischen einer Lösung des Harzes in Weingeist mit einer wässrigen Lösung von kohlensaurem Natron; die vom gefällten Harze abfiltrirte Flüssigkeit liefert beim Abdampfen benzoësaures Natron, welches durch Schwefelsäure zerlegt wird.

Die sublimirte Säure erscheint in farblosen, nadelförmigen Krystallen, auf nassem Wege krystallisirt, in Schuppen oder schmalen Säulen oder sechsseitigen Nadeln (Grundform gerades rhombisches Prisma), geruchlos, schmilzt über 120° und kocht bei 239°, löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem, in Alkohol und Aether; in einer Lösung von phosphorsaurem Natron oder borsaurem Natron löst sich die Benzoësäure weit leichter als in reinem Wasser; röthet Lakmus, wird durch Salpetersäure und Schwefelsäure nicht zerstört.

Ihre Salze sind meist in Wasser löslich und krystallisirbar.

Amid der Benzoësäure, *Benzamid,* $H_2N . C_{14}H_5O_2$, bildet sich, wenn Chlor-, Brom- oder Iodbenzoyl mit trocknem Ammoniakgas zusammengebracht wird ($C_{14}H_5O_2Cl + H_3N = C_{14}H_7NO_2 + HCl$) oder wenn man Harnbenzoësäure mit Bleihyperoxyd und Schwefelsäure zersetzt ($C_{18}H_9NO_6 + 6PbO_2 + 6SO_3 = 6PbO . SO_3 + 4CO_2 + 2HO + C_{14}H_7NO_2$).

Es krystallisirt in geraden rhombischen Prismen oder perlmutterglänzenden Blättchen, ist schmelzbar und sublimirbar, löst sich leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether, wird durch starke Säuren und ätzende Alkalien unter Aufnahme von Wasser in Ammoniak und Benzoësäure zerlegt.

Benzonitril, $C_{14}H_5N$, entsteht durch Erhitzen von benzoësaurem Ammoniak; es ist ein farbloses Oel, von Bittermandelölgeruche und brennendem Geschmacke; es löst sich in 100 Theilen siedenden Wassers und in jedem Verhältnisse in Alkohol und Aether, siedet bei + 191°, entzündet verbrennt es mit leuchtender Flamme, durch Alkalien oder Mineralsäuren zerfällt es in Benzoësäure und Ammoniak. Manche sehen diesen Körper als Cyanphenyl an = $C_{12}H_5 . C_2N$. Mit Schwefelwasserstoff in Berührung gebracht, nimmt es 2 Aeq. desselben auf und bildet eine dem Benzamid analoge Verbindung: *Sulfobenzamid,* $H_2N . C_{14}H_6S_2$.

Benzol = $C_{12}H_6$ oder Phenylwasserstoff = $C_{12}H_5 . H$.

Unterwirft man 1 Theil krystallisirte Benzoësäure mit 3 Theilen Kalkhydrat der trocknen Destillation, so zerfällt die Benzoësäure ähnlich der Essigsäure in Kohlensäure und eine Kohlenwasserstoffverbindung, auch *Benzin* genannt. $C_{12}H_6$ (denn $C_{14}H_6O_4 + 2CaO = 2CaO . CO_2 + C_{12}H_6$).

Das über gebranntem Kalk rectificirte Benzol ist eine klare, farblose Flüssigkeit von nicht unangenehmem, aetherartigem Geruche, spec. Gewicht = 0,899911, siedet bei 80,4°, erstarrt bei 0° zu einer krystallinischen Masse, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, entzündlich.

Bringt man Benzin mit wasserfreier Schwefelsäure zusammen und übergiesst die zähe Flüssigkeit mit Wasser, so schlägt sich ein neuer Körper, Sulphobenzid, $C_{12}H_5 . SO_2$, nieder, der farb- und geruchlos ist, bei 100° schmilzt und ohne Zersetzung sublimirt werden kann ($C_{12}H_6 + SO_3 = C_{12}H_5 . SO_2 + HO$).

Löst man Sulphobenzid in Schwefelsäure auf oder Benzin in rauchendem Vitriolöl, so bildet sich Sulphobenzidunterschwefelsäure, $C_{12}H_5 . S_2O_5$, eine schwer krystallisirbare, saure Flüssigkeit, welche mit Baryt ein lösliches Salz giebt.

Trägt man Benzin in rauchende Salpetersäure ein, so bildet sich Nitrobenzid, $C_{12}H_5 . NO_4$, eine gelbe Flüssigkeit von Zimmtgeruch und süssem Geschmack, die bei 213° siedet, bei — 3° krystallisirt und nicht durch Alkalien zersetzt wird.

Wird Benzin oder Nitrobenzid in ein Gemenge von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure (gleiche Theile) getropft und kurze Zeit gekocht, so scheidet sich beim Erkalten Dinitrobenzid, $C_{12}H_4 . N_2O_4$, in langen, nadelförmigen Prismen aus, die in Alkohol löslich sind.

Löst man Nitrobenzid in Alkohol, setzt Kalihydrat zu und destillirt, so erhält man in der Vorlage gegen Ende der Destillation grosse, rothe Krystalle von Azobenzid, $C_{12}H_4N$, welche bei 65° schmelzen und bei 193° sich verflüchtigen.

Wird Benzin mit Chlorgas dem Sonnenlichte ausgesetzt, so bildet sich eine krystallinische Masse von Chlorbenzin, $C_{12}H_6Cl_6$; dasselbe ist farblos, schmilzt bei 130°, siedet und zersetzt sich zum Theil bei 158°, ist in Alkohol und Aether löslich, nicht in Wasser.

Unterwirft man benzoësauren Kalk vorsichtig der trocknen Destillation, so erhält man neben etwas Naphthalin das Carbobenzid oder Benzon, $C_{13}H_5O$, eine farblose, ölartige Flüssigkeit, die weder von Salpetersäure, noch Aetzkali zerlegt wird ($CaO . C_{14}H_5O_3 = CaO . CO_2 + C_{13}H_5O$).

Benzoyl. $C_{14}H_5O_2$. BzO_2.

Diesen hypothetischen Stoff betrachtet man gewöhnlich als Radical der Benzoësäure, so dass die theoretische Formel dieser Säure nicht etwa $= C_{14}H_5 + 3O$, sondern $BzO_2 + O$ sein würde. Obgleich gegen die Annahme eines ternären, sauerstoffhaltigen Radicals allerdings manche Gründe sprechen mögen, so spricht doch das Verhalten eines solchen Atomenaggregats ganz für ein solches Radical; denn ist es auch noch nicht isolirt dargestellt (das ihm isomere Benzil kann nicht als dieses Radical betrachtet werden), so kennen wir doch die Verbindungen desselben mit Wasserstoff, Chlor, Brom und andern Elementen, die ihm den Charakter eines organischen Radicals ertheilen. Diese Verbindungen sind folgende:

Benzoylwasserstoff, *flüchtiges Bittermandelöl*, $C_{14}H_6O_2 = BzO_2.H$, wird durch Destillation der bittern Mandeln, der Kirschlorbeer- und Faulbaumblätter mit Wasser gewonnen; um es von Blausäure zu befreien, schüttelt man es mit Eisenchlorür und Kalihydrat und destillirt das Oel ab. Es ist dünnflüssig, farblos, spec. Gewicht 1,043, kocht bei 180°, kann durch glühende Röhren ohne Zersetzung geleitet werden, verwandelt sich an der Luft in Benzoësäurehydrat ($C_{14}H_6O_2 + 2O = C_{14}H_5O_3 + HO$). (Vergl. „Amygdalin.")

Leitet man durch wasserfreies Bittermandelöl Chlorgas, so bildet sich Salzsäure und Chlorbenzoyl, ($C_{14}H_6O_2 + 2Cl = HCl + C_{14}H_5O_2Cl) = BzO_2.Cl$, eine farblose Flüssigkeit von reizendem, unangenehmem Geruche, welche durch Kochen mit Wasser in Salzsäure und Benzoësäure zerfällt, an der Luft sich entzünden lässt und mit rusender Flamme verbrennt.

Brombenzoyl, $BzO_2.Br = C_{14}H_5O_2Br$, wird wie Chlorbenzoyl dargestellt, bildet blättrige Krystalle, die sich leicht in Alkohol und Aether lösen, durch Wasser aber, so wie durch Alkalien leicht in Benzoësäure und Bromwasserstoffsäure zersetzt werden.

Das Iodbenzoyl, $BzO_2.I = C_{14}H_5O_2I$, erhält man durch Destillation von Chlorbenzoyl mit Iodkalium; es bildet farblose, an der Luft braun werdende Krystalle, welche durch Wasser und Alkalien gleich den voranstehenden Verbindungen zersetzt werden.

Destillirt man Chlorbenzoyl mit Schwefelkalium, so bildet sich Schwefelbenzoyl, $BzO_2.S = C_{14}H_5O_2S$, ein gelbes Oel, das in der Kälte zu einer weichen, krystallinischen Masse erstarrt, sich in Alkohol und Aether löst und entzündet mit leuchtender Flamme verbrennt.

Durch Destillation von Chlorbenzoyl mit Cyanquecksilber wird das Cyanbenzoyl dargestellt, $BzO_2.Cy = C_{14}H_5O_2 + C_2N$; dasselbe ist rectificirt ein farbloses Oel von zimmtartigem Geruche und brennendem Geschmacke, leicht entzündlich.

Schwefelcyanbenzoyl, *Rhodanbenzoyl*, $C_{14}H_5O_2 . C_2NS_2$, bildet sich neben andern Producten bei Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ammoniak auf Benzoylwasserstoff; bildet farblose, körnige oder prismatische Krystalle, löslich in Alkohol und Aether; zersetzt sich an der Luft, so wie auch bei 100°. Eisenchloridlösung wird dadurch roth gefärbt.

Ueber die Verbindungen der Benzoësäure mit andern Säuren siehe unter „gepaarte Säuren".

Benzoïn, $C_{14}H_6O_2$, bildet sich bei Behandlung von blausäurehaltigem (nicht von reinem) Bittermandelöl mit Alkalien oder alkalischen Erden; durch wiederholtes Krystallisiren erhält man es rein in farb-, geruch- und geschmacklosen Prismen, die bei 120° schmelzen und bei noch höherer Temperatur sich unzersetzt sublimiren; es löst sich nicht in Wasser, leicht in kochendem Alkohol, lässt sich entzünden und verbrennt mit rusender Flamme; von Schwefelsäure wird es mit veilchenblauer Farbe aufgelöst, mit Wasser verdünnte Alkalien lösen es nicht auf, eine Lösung von Kalihydrat in Alkohol aber mit blauer Farbe; durch glühende Röhren geleitet wird es in den ihm isomeren Benzoylwasserstoff umgewandelt.

Leitet man über schmelzendes Benzoïn Chlorgas so lange, als noch Chlorwasserstoffsäure entweicht, so bildet sich ein dem hypothetischen Radical aller erwähnten Benzoylverbindungen isomerer Körper, den man Benzil genannt hat, $C_{14}H_5O_2$; dieses krystallisirt in schwefelgelben, durchscheinenden, sechsseitigen Säulen, ist ohne Geruch und Geschmack, schmilzt bei 90° und sublimirt sich unzersetzt bei höherer Temperatur; es löst sich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser, lässt sich entzünden, verbrennt mit rother, rusender Flamme; wird weder von Schwefelsäure noch wässriger Kalilauge zersetzt.

Kocht man Benzoïn oder Benzil mit einer concentrirten Lösung von Aetzkali in Alkohol, so entsteht eine blaue Lösung, welche auf Zusatz von Salzsäure anfangs eine harzartige Materie, später aber eine krystallisirbare Säure, die Benzilsäure, $C_{28}H_{11}O_5 + HO$, abscheidet. Die Krystalle sind rhomboëdrisch, farblos, glänzend, schmelzbar, nicht flüchtig; sie entwickeln beim Erhitzen Benzoësäure und einen veilchenblauen Dampf, und hinterlassen Kohle; in kaltem Wasser schwer löslich, leicht in heissem; nur das Silbersalz dieser Säure ist bekannt ($2\,C_{14}H_5O_2 + 2\,HO = C_{28}H_{11}O_5 . HO$).

Durch verschiedne Behandlung von Benzoïn mit Ammoniak hat man noch einige Körper dargestellt; die Anführung von deren Namen mag hier hinreichen: Amarin, Hydrobenzamid, Benzidam, Benzoïnamid, Benzhydramid u. s. w. Bei Behandlung der Benzoësäure mit rauchender Salpetersäure bildet sich Nitrobenzoësäure, $C_{14}H_4(NO_4)O_3$, dagegen bei Anwendung von Salpetersäure und Schwefelsäure Binitrobenzoësäure, $C_{14}H_3(NO_4)_2O_3$.

Berzelius, welcher keine sauerstoffhaltigen Radicale gelten lässt, nimmt in dem Bittermandelöl das Radical = $C_{14}H_6$ an und nennt es *Pikramyl*. Jenes Oel ist demnach *Pikramyloxyd*, $C_{14}H_6 + 2\,O$, Laurent's Wasserstoff-Schwefelbenzoyl ($C_{14}H_5S_2 + H$) ist *Schwefelpikramyl* = $C_{14}H_6 + 2\,S$, Wasserstoffstickstoffbenzoylen ($C_{14}H_5N_2 + H$) ist *Stickstoffpikramyl*, $C_{14}H_6 + 2\,N$. Die oben beschriebenen Chlor-, Brom-, Iod- und Cyanbenzoyle sind aber nach Berzelius Verbindungen von 2 Atomen Benzoësäure mit

1 Atom der Chlor-, Brom-, Iod- oder Cyanverbindung, Chlorbenzoyl $= 2 C_{14}H_5 O_3 + C_{14}H_5Cl_3$, Cyanbenzoyl $= 2 C_{14}H_5O_3 + C_{14}H_5Cy_3$ u. s. w.

Salicylsäure. $C_{14}H_5O_5 . HO. \overline{Sa}$.

Diese Säure ist bis jetzt noch nirgends isolirt gefunden worden; in dem Gaultheriaöl (Huile de Wintergreen) ist sie mit dem Oxyde eines organischen Radicals (dem Methyloxyd) verbunden; sehr leicht wird sie gebildet bei der Behandlung von Spiraeaöl (Salicylwasserstoff) oder Cumarin mit concentrirter Kalilauge, oder beim Erhitzen von festem Kalihydrat mit Salicin oder mit Indigo auf 300°.

Man gewinnt sie, wenn man das Schmelzungsproduct von Salicin und Aetzkali in möglichst wenig Wasser löst und die Lösung heiss mit Salzsäure fällt; die in Nadeln ausgeschiedene Säure wird durch Auflösen in Aether gereinigt.

Diese Säure bildet farblose, feine Nadeln ohne Geruch, ist luftbeständig, schmilzt bei 150° und destillirt bei höherer Temperatur unzersetzt über; bei zu grosser Hitze wird sie jedoch zersetzt und liefert ein saures Oel (Phenylsäure); in kaltem Wasser ist sie wenig löslich, in heissem sehr leicht, so dass sie beim Erkalten sich krystallinisch ausscheidet; in Alkohol und Aether löst sie sich in grosser Menge auf, sie röthet Lakmus, wird durch Salpetersäure in der Kälte in Indigsäure, in der Hitze in Pikrinsalpetersäure verwandelt. Mit Eisenoxydsalzen in Berührung gebracht giebt die Salicylsäure eine charakteristische, intensiv violette Fällung.

Mit Alkalien, Magnesia und Zinkoxyd giebt sie leichtlösliche, mit Bleioxyd, Kupferoxyd und Silberoxyd schwerlösliche Salze.

Salicylsaures Bleioxyd, $PbO . \overline{Sa} + HO$, ist in heissem Wasser leicht löslich und schiesst daraus beim Erkalten in stark seidenglänzenden Nadeln an.

Amid der Salicylsäure, *Salicylamid*, $H_2N . C_{14}H_5O_4$ (isomer der Anthranilsäure), entsteht bei der trocknen Destillation des salicylsauren Ammoniaks oder durch Behandlung des salicylsauren Aethyloxyds mit Ammoniak. Blassgelbe, glänzende Blätter, von anisartigem Geruch, schmelzbar und beim Erkalten krystallinisch erstarrend, sublimirbar, wenig löslich in Alkohol und Aether, röthet Lakmus.

Bei Einwirkung von Chlor oder Brom auf Salicylsäure bilden sich Körper von folgender Zusammensetzung: $C_{14}H_5ClO_6 \backsim C_{14}H_5BrO_6$, $C_{14}H_4Cl_2O_6 \backsim C_{14}H_4Br_2O_6$, $C_{14}H_3Cl_3O_6 \backsim C_{14}H_3Br_3O_6$; bei Einwirkung von Salpetersäure bildet sich Nitrosalicylsäure, $C_{14}H_5(NO_4)O_6$, von Schwefelsäure und Salpetersäure aber Binitrosalicylsäure, $C_{14}H_4(NO_4)_2O_6$.

Salithol, *Phenetol*, $C_{16}H_{10}O_2$, wird erhalten, wenn man salicylsaures Aethyloxyd sich mit Baryt vereinigen lässt und die Verbindung erhitzt; das Destillat ist rectificirt eine farblose Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruche, siedet bei 175°, löst sich leicht in Aether und Weingeist, aber nicht in Wasser; giebt mit Salpetersäure *Binitrosalithol*, $C_{16}H_8(NO_4)_2O_2$, eine krystallisirbare Substanz.

Anilsäure, $C_{14}H_4(NO_4)O_5$, auch Indigsäure genannt, bildet sich ebensowohl bei Einwirkung von Salpetersäure auf Salicylsäure, als auf Indigblau, Gaultheriaöl und einige Harze.

Am vortheilhaftesten gewinnt man sie, wenn man 2 Theile mit einer gleichen Menge Wasser verdünnte Salpetersäure (von 1,28 spec. Gew.) erhitzt und Indigpulver einträgt; letzteres wird dann mit Heftigkeit zersetzt; die ruhig gewordene Flüssigkeit wird auf Zusatz von Wasser noch einige Zeit gekocht, vom ausgeschiedenen Harze abfiltrirt und etwas eingedampft; darauf digerirt man sie mit kohlensaurem Bleioxyd und filtrirt noch heiss; das aus der erkalteten Flüssigkeit sich absetzende indigsalpetersaure Bleioxyd wird durch Auflösen in heissem Wasser umkrystallisirt und endlich durch Salpetersäure zersetzt.

Diese Säure krystallisirt in weissen, concentrisch gruppirten Nadeln, lässt sich ohne Zersetzung schmelzen, wird aber durch höhere Temperatur zerlegt; in kaltem Wasser ist sie sehr wenig löslich, in heissem in jedem Verhältnisse, löst sich auch in Weingeist; röthet Lakmus und färbt Eisenoxydsalze roth; ihre Salze schmecken bitter, verbrennen beim Erhitzen mit schwacher Detonation und sind meist in Wasser löslich.

Amid der Anilsäure, $H_2N . C_{14}H_4O_4 . NO_4$, aus Anilaether durch Ammoniak erhalten, gelbe, glänzende Krystalle, die sich besser in Alkohol und Aether, als in siedendem Wasser lösen.

Salicyl. $C_{14}H_5O_4 . SaO_4$.

Dieser hypothetische Stoff steht zu der Salicylsäure in demselben Verhältnisse, wie das Benzoyl zur Benzoësäure; auch das Salicyl geht Verbindungen mit Elementen ein, die einander gegenseitig ersetzen können.

Der Salicylwasserstoff, *salicylige Säure*, *Spirylwasserstoffsäure*, $C_{14}H_6O_4$ oder $C_{14}H_5O_4 + H$, wird entweder durch Behandlung des flüchtigen Oels aus den Blüthen der *Spiraea ulmaria* mit verdünnter Kalilauge, Zersetzen mit Schwefelsäure und Destillation erhalten, oder durch Destillation einer Mischung von Salicin, doppelt chromsaurem Kali und Schwefelsäure.

Das über Chlorcalcium rectificirte Destillat bildet ein farbloses Oel, welches schwerer als Wasser ist, bei ungefähr 190° siedet, bei — 20° erstarrt, sich leicht entzünden lässt und mit rusender Flamme verbrennt, Lakmus anfangs röthet und später entfärbt, in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist.

Dieser Körper vereinigt sich mit Basen und bildet, ausser mit den Alkalien, unlösliche Salze; durch die stärkern Säuren wird die Säure aus ihren Verbindungen mit Basen ausgetrieben.

Behandelt man diesen Körper mit Kalihydrat, so bildet sich unter Entwicklung von Wasserstoff Salicylsäure. Mit salpetersaurem Eisenoxyd giebt er eine intensiv violette Färbung.

Leitet man durch wasserfreien Salicylwasserstoff trocknes Chlorgas, so bildet sich Chlorsalicyl, $C_{14}H_5O_4Cl$, welches in rhombischen Tafeln krystallisirt, gewürzhaft riecht, schmelzbar ist und sich ohne Zersetzung verflüchtigen lässt, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether ist. Dieser Körper ist dadurch ausgezeichnet, dass er sich ohne Zersetzung mit Basen zu vollkommenen Salzen vereinigt, daher er auch *Chlorsalicylsäure* genannt wird.

Bromsalicyl, $C_{14}H_5O_4Br$, wird wie das Chlorsalicyl erhalten, und verhält sich diesem analog.

Iodsalicyl, $C_{14}H_5O_4I$, bildet sich bei der Destillation von Chlorsalicyl mit Iodkalium; es ist eine schwarzbraune, schmelzbare, flüchtige Masse, die mit Basen Salze bildet.

Zimmtsäure. $C_{18}H_7O_3 + HO. \bar{C}m.$

Diese Säure, auch Cinnamylsäure genannt, findet sich im flüssigen Storax, Tolubalsam, Perubalsam, und bildet sich aus gewissen Bestandtheilen dieser Stoffe wohl ebenso gut erst an der Luft, wie aus dem Zimmtöle; aus dem Styryloxydhydrat (Styron) entsteht sie durch verschiedene Oxydationsmittel.

Aus Perubalsam gewinnt man sie, wenn derselbe in eine kochende, ziemlich dünne Kalkmilch eingetröpfelt und die Flüssigkeit noch heiss filtrirt wird; der zimmtsaure Kalk setzt sich beim Erkalten krystallinisch ab; auf ähnliche Weise lässt sich das Kalksalz aus altem Tolubalsam darstellen; durch Zersetzung des zimmtsauren Kalks mit Salzsäure erhält man aus der erkalteten Lösung die Säure krystallinisch. Aus flüssigem Storax erhält man die Säure, wenn jener mit einer ziemlich starken Aetznatronlauge zwei Tage lang gekocht und die Lösung durch Verdünnung mit Wasser von einem Theile des Harzes befreit wird. Die filtrirte Flüssigkeit wird kalt mit Salzsäure zersetzt, und die ausgeschiedene Zimmtsäure durch Umkrystallisiren gereinigt.

Die Zimmtsäure bildet farblose Prismen oder Blättchen (Grundform schiefes rectanguläres Prisma), schmeckt kratzend, schmilzt bei + 129°, siedet bei 300°, lässt sich unzersetzt verflüchtigen, in kaltem und heissem Wasser schwerer löslich als Benzoësäure, sie ist auch in Alkohol und Aether löslich, röthet Lakmus. Mit Salpetersäure erhitzt bildet sie Benzoylwasserstoff, Benzoësäure und Nitrobenzinsäure; mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali reinen Benzoylwasserstoff, ebenso beim Kochen mit Bleihyperoxyd; mit Kalküberschuss das *Cinnamol* oder *Cinnamin*. Mit Chlorkalk giebt sie Benzoësäure und ein aetherisches Oel. Vom thierischen Organismus wird sie in Hippursäure verwandelt.

Ihre Salze sind den benzoësauren sehr ähnlich; zimmtsaurer Kalk, $CaO . \bar{C}m + 2 HO$, löst sich in kochendem Wasser leicht auf und scheidet sich beim Erkalten krystallinisch aus; in beiden ist er jedoch schwerer löslich als benzoësaurer Kalk; bei 140° verliert er den grössten Theil seines Wassers.

Cinnamyl. $C_{18}H_7O_2 . CmO_2$.

Obgleich man noch keine andern Verbindungen dieses Stoffes kennt, als den sogenannten Cinnamylwasserstoff, so spricht doch die grosse Analogie der Zimmtsäure mit den übrigen Säuren dieser Gruppe und die eben genannte Verbindung für die Annahme eines solchen Radicals.

Cinnamylwasserstoff, $C_{18}H_7O_2 + H$, ist im frischen Zimmtöle mit Harzen, Zimmtsäure und vielleicht einem andern Zimmtöle vermengt. Durch Destillation aus dem rohen Zimmtöle erhalten stellt er eine ölige Flüssigkeit dar, welche bei — 20° Krystalle absetzt, scharf schmeckt; an der Luft verwandelt er sich in Zimmtsäure; mit Kalihydrat erhitzt entwickelt er Wasserstoff. Dieser Körper hat die Eigenschaft, sich sowohl mit Basen (wie Salicylwasserstoff), als auch mit Säuren zu krystallisirten Körpern zu verbinden; mit reiner, concentrirter Salpetersäure erstarrt er zu Krystallen, welche = $C_{18}H_8O_2 + NO_5 + HO$ zusammengesetzt sind; durch Berührung mit Wasser zerfallen diese Krystalle wieder in Salpetersäure und Cinnamylwasserstoff.

Cinnamol, *Cinnamin*, *Styrol*, $C_{16}H_8$ (= $C_{16}H_8 + H$, homolog dem Benzol), wird nicht nur durch trockne Destillation der zimmtsauren Salze mit überschüssiger Basis gewonnen, sondern findet sich auch praeformirt im flüssigen Storax (s. unter Storaxöl); auch entsteht es neben

dem Dracyl bei der trocknen Destillation von Drachenblut (s. unter Toluylsäure und Toluol). Dargestellt, auf welche Weise es auch sei, hat dieser Körper die Eigenthümlichkeit, beim Rectificiren nur zum grössern Theil unverändert überzudestilliren, während etwa der dritte Theil davon sich in eine isomere, aber nicht flüchtige Modification, Metacinnamol umwandelt.

Das reine Cinnamol ist leichtflüssig, farblos, stark lichtbrechend, von brennendem Geschmack, von eigenthümlichem, dem Benzon und Naphthalin ähnlichem Geruche, spec. Gew. bei 15° = 0,924, bleibt bei — 20° noch flüssig, destillirt bei 145,75° unverändert, nur mit Hinterlassung von Metacinnamol, kann selbst durch glühende Porzellanröhren geleitet werden; in Aether und absolutem Alkohol in jedem Verhältnisse löslich, in Wasser aber sehr wenig, löst beim Erwärmen Schwefel und Phosphor auf. Durch Chromsäure wird es in Benzoësäure verwandelt.

Wird das Cinnamol oder Storaxöl in der Kälte und bei abgehaltenem Sonnenlichte mit Chlor behandelt, so bildet sich Chlorcinnamol, *Chlorstyrol*, $C_{16}H_8Cl$, ein dickflüssiger, nach Citronenöl und Wachholderbeeröl riechender Körper, der sich beim Erhitzen zersetzt.

Das auf ähnliche Weise dargestellte Bromcinnamol, *Bromstyrol*, $C_{16}H_8Br$, ist fest, krystallinisch, riecht wie die Chlorverbindnng, schmilzt in siedendem Wasser, darin unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Anhaltend mit Salpetersäure gekocht, wird das Cinnamol in Nitrocinnamid, *Nitrostyrol*, $C_{16}H_7 . NO_4$, verwandelt; nebenbei bildet sich Benzoësäure. Dasselbe krystallisirt in grossen, rhombischen Prismen, die durch Abstumpfung der scharfen Seitenkanten als Tafeln erscheinen, ist von brennendem, aber süssem Geschmacke und zimmtähnlichem Geruche, röthet die Haut wie Senföl, schmilzt leicht und lässt sich unzersetzt verflüchtigen, löst sich in Alkohol und krystallisirt daraus; durch Behandlung desselben mit Alkohol und Schwefelammonium wird keine Salzbasis gebildet.

Metacinnamol, *Metastyrol, Styroloxyd*, $C_{14}H_7$, bleibt, wie erwähnt, bei der Destillation des Cinnamols zurück als zähe Masse, die beim Erkalten zu einem farblosen, klaren Glase erstarrt; es ist ohne Geruch und Geschmack, erweicht in der Wärme wie ein Harz und lässt sich in Fäden ziehen, unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in siedendem Aether, aus dem es sich beim Verdunsten als amorphe Haut abscheidet. Bei stärkerm Erhitzen schmilzt es und wird endlich durch Destillation wieder in Styrol verwandelt. Mit rauchender Salpetersäure behandelt wird es in *Nitrometacinnamol* oder *Nitrometastyrol*, $C_{14}H_6 . NO_4$, ein weisses, amorphes Pulver, verwandelt.

Cumarinsäure. $C_{18}H_7O_5 + HO. \bar{C}r.$

Diese Säure, auch Tonkasäure genannt, wird aus dem Cumarin oder Tonkastearopten erhalten, wenn dasselbe mit einer sehr concentrirten Kalilauge, welcher noch Stücke festen Kalihydrats zugesetzt sind, erhitzt wird;

auf Zusatz von Salzsäure wird die Cumarinsäure, mit etwas Salicylsäure verunreinigt, ausgeschieden; durch wiederholtes Umkrystallisiren, Binden an Ammoniak, Silberoxyd, Zersetzen durch Salzsäure und Lösen in Aether wird die Säure frei von Salicylsäure erhalten.

Die Cumarinsäure krystallisirt in weissen, spröden, blättrigen Krystallen, schmeckt bitter, löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, aus dem sie sich beim Erkalten krystallinisch ausscheidet; in Alkohol und Aether ist sie leicht löslich; sie röthet Lakmus, wird durch Eisenoxydsalze nicht violett gefärbt, schmilzt bei 190^0, wird bei höherer Temperatur theilweise zersetzt.

Diese Säure steht zu der Zimmtsäure ganz in demselben Verhältnisse, wie die Salicylsäure zur Benzoësäure; ihrer Zusammensetzung nach erscheint sie als höhere Oxydationsstufe des Zimmtsäureradicals, wie die Salicylsäure als die des Benzoësäureradicals.

Wird die Cumarinsäure mit schmelzendem Kalihydrat behandelt, so verwandelt sie sich unter Bildung von Wasserstoff und Kohlensäure in Salicylsäure ($C_{18}H_7O_5 . HO + 8 HO = C_{14}H_5O_5 . HO + 4 CO_2 + 10 H$); gegen Ende des Erhitzens wird auch Salicylsäure zersetzt und deshalb ausser Wasserstoff noch Phenylsäure entwickelt.

Die Salze dieser Säuren sind nicht näher untersucht; das Silbersalz ist gelblichweiss, unlöslich.

Cumarin, *Tonkastearopten*, $C_{18}H_6O_4$ (oder $C_{18}H_7O_4$), findet sich nicht blos in den *Tonkabohnen*, sondern auch in *Asperula odorata*, *Melilotus officinalis*, *Angraecum fragrans* (*Fahamblätter*) und *Anthoxanthum odoratum* als riechendes Princip.

Aus den Tonkabohnen gewinnt man es, wenn dieselben zerstossen und mit starkem Weingeist digerirt werden; nach dem Verdunsten des Alkohols erstarrt der syrupartige Rückstand allmählich zu Cumarinkrystallen, die durch Thierkohle und Umkrystallisiren leicht von dem ihnen anhängenden fetten Oele gereinigt werden können.

Weisse, rectanguläre Prismen, hart, zwischen den Zähnen knirschend, von aromatischem Geruche und brennendem Geschmacke, schmilzt bei 50^0 und destillirt bei 270^0 unzersetzt über; in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich und daraus beim Erkalten in Nadeln krystallisirend; in Alkohol und Aether leicht löslich, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, verbindet sich nicht mit Basen; von Schwefelsäure wird es verkohlt, von Salpetersäure und Salzsäure unverändert aufgelöst; mit concentrirter

Salpetersäure giebt es Nitrocumarin, $= C_{18}H_5NO_8$, $C_{18}H_5(NO_4)O_4$, und Pikrinsalpetersäure. Mit Kalihydrat geschmolzen liefert es Cumarinsäure und Salicylsäure.

Cuminsäure. $C_{20}H_{11}O_3 + HO.\ \bar{Cu}$.

Wird das sauerstoffhaltige Oel des römischen Kümmels (Samen von Cuminum Cyminum) längere Zeit der Luft ausgesetzt, oder mit doppeltchromsaurem Kali und Schwefelsäure, oder allmählich mit concentrirter Salpetersäure, oder mit Kalihydrat behandelt, so bildet sich diese Säure.

Lässt man Kreuzkümmelöl tropfenweise in schmelzendes Kalihydrat fallen und löst den Rückstand in Wasser auf, zersetzt die heisse Lösung mit Salzsäure, so scheidet sich beim Erkalten reine Cuminsäure aus.

Diese Säure bildet farblose, prismatische Tafeln, riecht schwach wanzenähnlich, schmeckt scharf sauer, schmilzt bei $+ 92^0$, erstarrt beim Erkalten krystallinisch, siedet bei $+ 250^0$; in kaltem Wasser wenig löslich, besser in heissem, aus dem sie beim Erkalten anschiesst; in Alkohol und Aether leicht löslich. Ihrer Zusammensetzung nach unterscheidet sich die Cuminsäure nur durch 6 Aeq. CH, die sie mehr enthält, von der Benzoësäure.

Ihre Salze sind wenig untersucht; das Barytsalz ist schwer löslich und krystallinisch, ohne Wasser. Das Silbersalz ist unlöslich.

Mit rauchender Salpetersäure bildet die Cuminsäure Nitrocuminsäure, $C_{20}H_{10}(NO_4)O_3$, mit einem Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure aber Binitrocuminsäure, $C_{26}H_9(NO_4)_2O_3$.

Amid der Cuminsäure, *Cuminamid*, $H_2N . C_{20}H_{11}O_2$, wird erhalten, wenn cuminsaures Ammoniak durch Erhitzen längere Zeit im halbflüssigen Zustande erhalten wird; durch Umkrystallisiren in heissem Wasser wird es rein erhalten. Es krystallisirt entweder in Tafeln oder in Nadeln, löst sich in heissem Wasser leichter als in kaltem, aber in heissem und kaltem Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse; wird durch Säuren und Alkalien nur schwierig zersetzt.

Cuminonitril, $C_{20}H_{11}N$, bildet sich, wenn geschmolzenes cuminsaures Ammoniak in heftigem Sieden erhalten wird; es bildet eine vollkommen klare, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, spec. Gew. $= 0{,}765$; siedet bei 239^0, von angenehmem Geruch und brennendem Geschmack, löst sich nur wenig in Wasser, leicht aber in Alkohol und Aether, lässt sich leicht entzünden und verbrennt mit stark rusender Flamme. Durch eine alkalische Kalilösung wird es in Cuminamid verwandelt. Mit Kalium bildet es neben einem dunkeln Oele Cyankalium.

Cumyl, *Cumin*, $C_{18}H_{12}$, oder *Cumylwasserstoff* $= C_{18}H_{11} . H$; wird Cuminsäure mit überschüssigem Baryt oder Kalk erhitzt, so destillirt Cumin über; dieser Körper verhält sich also zur Cuminsäure ganz wie das Benzol zur Benzoësäure ($C_{20}H_{12}O_4 - 2\ CO_2 = C_{18}H_{12}$); es findet sich auch unter den Producten der trocknen Destillation des Holzes; ein farbloses, angenehm riechendes Oel, bricht

das Licht stark, siedet bei + 148°, in Wasser unlöslich, leicht in Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen. Wird das Cumol mit rauchender Salpetersäure behandelt, so bildet sich Nitrocumid, $C_{18}H_{11} . NO_4$, ein krystallinischer Körper. Durch Schwefelsäure und Salpetersäure wird Binitrocumid, $C_{18}H_{11}N_2O_8$, gebildet. Mit rauchender Schwefelsäure giebt es Cumidschwefelsäure, $C_{18}H_{11} . SO_2 + SO_3 + HO$.

Cuminylwasserstoff, *Cuminol*, $C_{20}H_{11}O_2 + H$, ist der sauerstoffhaltige Bestandtheil des Kreuzkümmelöls; wird aus letzterem gewonnen, indem der sauerstofffreie Bestandtheil jenes Oels bei 200° abdestillirt und dann der Rückstand in einem Strome von Kohlensäuregas für sich destillirt wird; das zweite Destillat ist das Cuminol; dieses ist ein farbloses, nach Kreuzkümmel riechendes Oel von brennendem Geschmacke, siedet bei 200°, verwandelt sich leicht an der Luft in Cuminsäure; durch Schmelzen mit Kalihydrat wird es unter Wasserstoffentwicklung in dieselbe Säure verwandelt. Isomer diesem Oele ist das *Anisstearopten* und das *Anisoën;* es röthet Lakmus.

Toluylsäure. $C_{16}H_7O_3 + HO.$ $\bar{To}$.

Wird Cymin (d. i. das sauerstofffreie Oel des Kreuzkümmels = $C_{20}H_{14}$) mit verdünnter Salpetersäure in einer Retorte so lange digerirt, bis alles Oel verschwunden ist, so erstarrt nach dem Erkalten der ganze Retorteninhalt krystallinisch; die Masse wird dann mit Barytmilch gesättigt, die Lösung verdunstet, der Rückstand mit Wasser ausgezogen, und aus der Lösung des Barytsalzes die Säure durch Salzsäure praecipitirt.

Nadelförmige Krystalle, geruch- und geschmacklos, in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich, wird von Alkohol und Aether in grossen Mengen aufgelöst, röthet Lakmus, schmilzt beim Erhitzen und sublimirt unzersetzt.

Von den toluylsauren Salzen sind die der Alkalien leicht löslich. Toluylsaures Silber- und Kupferoxyd sind in heissem Wasser etwas löslich und daraus in Nadeln krystallisirbar.

Toluol, $C_{14}H_8$, *Toluin*, *Dracyl*, oder Toluylwasserstoff = $C_{14}H_7 . H$; dieser Körper bildet sich bei der trocknen Destillation von Drachenblut oder des Harzes aus Tolubalsam und andrer Harze, in geringer Menge auch bei der trocknen Destillation des Holzes; man bereitet es am besten durch Destillation des Cymins mit Aetzbaryt, wo es ziemlich rein übergeht; es verhält sich zur Toluylsäure wie Benzol zur Benzoësäure, und bildet sich auf ähnliche Weise, wenn Toluylsäure mit Aetzkalk oder Aetzbaryt destillirt wird ($C_{16}H_8O_4 - 2\ CO_2 = C_{14}H_8$).

Es ist farblos, dünnflüssig, spec. Gew. = 0,84, kocht bei 110°, erstarrt noch nicht

bei — 20⁰, von aetherartigem Geruche und brennendem Geschmacke, spec. Gew. des Dampfes = 3,27; unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, luftbeständig, entzündlich.

Mit concentrirter Salpetersäure gleich dem Benzin kalt behandelt bildet sich ein flüssiger Körper, das Nitrotoluid, $C_{14}H_7 . NO_4$, von gelber Farbe, süssem Geschmacke und bittermandelähnlichem Geruche. Beim Erhitzen mit Salpetersäure im Ueberschuss bildet sich *Nitrotoluylsäure*, $C_{16}H_6NO_8$, weisse, sternförmig gruppirte Nadeln; ihre Salze detoniren beim Erhitzen.

Mit Chlor bildet es verschiedene Verbindungen = $C_{14}H_7Cl$, $C_{14}H_6Cl_4$, $C_{14}H_6Cl_8$, $C_{14}H_5Cl_7$ und $C_{14}H_2Cl_6$; mit rauchender Schwefelsäure bildet es *Toluidschwefelsäure*, $C_{14}H_7 . SO_2 + SO_3 + 3\,HO$, mit Salpetersäure das *Protonitrobenzoën* oder *Nitrotoluid*, $C_{14}H_7 . NO_4$, und *Binitrobenzoën* oder *Binitrotoluid*, $C_{14}H_7 . 2\,NO_4$. Wird das Nitrotoluid mit Schwefelwasserstoff behandelt, so bildet sich eine organische, sauerstofffreie Base, das Toluidin, $C_{14}H_9N$, welches unter den „Alkaloiden" näher beschrieben ist.

Anissäure. $C_{16}H_7O_5 + HO.\ \bar{A}n.$

Wird das Stearopten aus Fenchel-, Anis- oder Sternanisöl oder der bei 206⁰ siedende Theil des Esdragonöls (von *Artemisia dracunculus*) mit etwas verdünnter Salpetersäure gekocht, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle dieser Säure aus, die durch Umkrystallisiren ihres Ammoniaksalzes, Fällen desselben mit essigsaurem Bleioxyd und Zersetzen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff gereinigt wird.

Die Anissäure, auch *Dragonsäure*, *Umbellinsäure*, *Badiansäure* genannt, krystallisirt in farblosen Nadeln oder schiefen rhombischen Prismen, geruch- und geschmacklos, schmilzt bei + 175⁰, in schneeweissen Nadeln sublimirbar, in kochendem Wasser löslich, beim Erkalten sich vollständig wieder in Nadeln ausscheidend, löst sich leicht in Alkohol und Aether, röthet Lakmus; die Alkalisalze sind krystallisirbar; mit Bleioxyd und Silberoxyd giebt sie weisse Niederschläge, die in kochendem Wasser etwas löslich sind und sich daraus in perlmutterglänzenden Schüppchen wieder abscheiden.

Diese Säure hat dieselben Atome Kohlenstoff und Wasserstoff wie die Toluylsäure und verhält sich daher zu dieser ganz wie Salicylsäure zur Benzoësäure und Cumarinsäure zur Zimmtsäure; übrigens ist sie metamer der Mandelsäure ($C_{14}H_6O_2 . C_2HO_3 . HO$) und dem salicylsauren Methyloxyd ($C_2H_3O . C_{14}H_5O_5$).

Anisylwasserstoff, *anisylige Säure*, *Anisal*, $C_{16}H_7O_4 . H$ oder $C_{16}H_7 O_3 . HO$, entsteht, wenn das oben erwähnte Stearopten mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht gekocht wird; es bildet sich nämlich eine ölartige, röthliche Materie, die in Wasser zu Boden sinkt; diese zerfällt bei Behandlung mit einem Alkali in Anissäure und den fraglichen Stoff. Derselbe ist ein gelbliches, ölartiges Liquidum von gewürzhaft heuartigem Geruch und brennendem Geschmack, spec. Gew. bei 20⁰ = 1,09, siedet bei 2 4⁰, löst sich wenig in Wasser, leicht in

Alkohol und Aether, in Schwefelsäure aber mit dunkelrother Farbe; an der Luft, schneller aber durch Salpetersäure oder durch schmelzendes Kali, wird es in Anissäure verwandelt. Mit Brom bildet es Bromanisyl, $C_{16}H_7O_4 . Br$, einen krystallisirbaren, unverändert sublimirbaren Körper. Mit Ammoniak bildet es das Anishydramid, $C_{48}H_{24}NO_6$: harte, pulverisirbare Prismen, unlöslich in Wasser, löslich in heissem Alkohol, Aether und concentrirter Salzsäure.

Anisol, *Dracol*, $C_{14}H_8O_2$, entsteht durch Erhitzen von Anissäure oder salicylsaurem Methyloxyd mit überschüssigem, trocknem Aetzkalk oder Aetzbaryt ($C_{16}H_8O_6 - 2\,CO_2 = C_{14}H_8O_2$), stellt ein farbloses, dünnflüssiges Oel dar von angenehm aromatischem Geruche, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, siedet etwas über 150⁰, löst sich in Schwefelsäure mit rother Farbe und giebt damit eine gepaarte Schwefelsäure; Chlor und Brom wirken so auf dasselbe ein, dass diese aequivalente Mengen Wasserstoff verdrängen und an dessen Stelle treten. Dieser Körper lässt sich als Phenylsäure mit Methyl gepaart betrachten: denn $C_{14}H_8O_2 = C_{12}H_5O_2 + C_2H_3$.

Wird Anisol mit kleinen Mengen rauchender Salpetersäure versetzt und stark abgekühlt, so bildet sich Nitranisol, $C_{14}H_7NO_6$, gelbliche Flüssigkeit, schwerer als Wasser, siedet bei 263⁰, riecht aromatisch, wird von wässrigem Kali nicht verändert. Wird Anissäure bei gelinder Wärme mit rauchender Salpetersäure behandelt, so bildet sich Nitranissäure, $C_{16}H_7(NO_4)O_6$; wird die Flüssigkeit dagegen gekocht, so bildet sich Kohlensäure, Pikrinsäure und Binitranisol, $C_{14}H_6(NO_4)_2O_2$; letzteres entsteht auch aus Anisal und Salpetersäure.

Lässt man gleiche Theile Salpetersäure und Schwefelsäure auf Anissäure einwirken, so bildet sich ein krystallinischer, sublimirbarer Körper, Trinitranisol, $C_{14}H_5(NO_4)_3O_2$. Wird dieses mit Kali gekocht, so bildet sich eine der Pikrinsäure isomere Säure, Pikranissäure, $C_{12}H_3N_3O_{14}$. Chrysanisinsäure, $C_{14}H_5N_3O_{14}$, entsteht auch neben Bi- und Trinitranisol.

Myroxylinsäure. $C_{15}H_6O_3 . HO$.

Wird das Oel des Perubalsams (*Cinnameïn*) mit einer concentrirten Lösung von Kalihydrat in Alkohol kalt behandelt, so bildet sich eine feste, seifenartige Masse, die beim Lösen in Wasser ein Oel (*Peruvin*) abscheidet; nach Entfernung desselben durch Abheben und durch Destillation bleibt ein Gemenge von zimmtsaurem und myroxylinsaurem Kali zurück; wird dieses mit wenig heissem Wasser und mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich die Zimmtsäure ab; die Myroxylinsäure wird durch Verdunsten erhalten.

Diese Säure krystallisirt in blumenkohlähnlichen Gruppen, schmilzt bei + 105⁰, sublimirt zwischen + 120⁰ und + 150⁰, löslicher in Wasser als Benzoësäure, leicht löslich in Alkohol und Aether, röthet Lakmus.

Das Baryt- und Kalksalz sind löslich und krystallisirbar, das Bleioxyd- und Silberoxydsalz sind wenig löslich.

Copaivaharzsäure, $C_{40}H_{31}O_3 . HO$, wird aus dem Rückstande des Copaivabalsams nach dem Abdestilliren des Oels mit kaltem Steinöl ausgezogen, wobei das indifferente Harz zurückbleibt; durch Lösen in Alkohol u. s. w. wird es

gereinigt. Es krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, weichen, an der Luft trüb werdenden Prismen; in Alkohol, Aether und Oelen löslich. Es ist polymer dem Campher und Colophon, verbindet sich mit den meisten Basen; Ammoniak lässt es aber beim Verdunsten der Lösung fahren und scheidet sich dann krystallinisch aus.

V. Milchsäuregruppe $= C_n H_{n-1} O_5 . HO$.

Wir kennen von dieser Gruppe nur drei Säuren, nämlich: Glycinsäure $= C_4H_3O_5$, Milchsäure $= C_6H_5O_5$, Leucinsäure $= C_{12}H_{11}O_5$.

Wir werden bei der Betrachtung der Milchsäure und des Alanins die Gründe kennen lernen, welche es mehr als wahrscheinlich machen, dass die Milchsäure eine mit dem Essigsäurealdehyd (Acetyloxydhydrat) gepaarte Ameisensäure ist; die Homologie der beiden andern Säuren spricht dafür, dass auch sie Ameisensäure enthalten, gepaart mit Ameisensäure- oder Baldriansäurealdehyd, so dass ihre theoretischen Formeln folgende sein würden:

$$\text{Glycinsäure} = C_2H_2O_2 . C_2HO_3 . HO.$$
$$\text{Milchsäure} = C_4H_4O_2 . C_2HO_3 . HO.$$
$$\text{Leucinsäure} = C_{10}H_{10}O_2 . C_2HO_3 . HO.$$

Im wasserärmsten Zustande bilden diese Säuren ölige, nicht krystallisirbare Flüssigkeiten, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind, Lakmus stark röthen, beim Erhitzen sich zersetzen und mit Basen lösliche und zum Theil krystallisirbare Salze geben.

Die Hypothese, dass die Milchsäure Aldehydameisensäure sei, beruht auf folgenden Thatsachen: wird Aldehyd mit Blausäure und Salzsäure zusammengebracht, so bildet sich salzsaures Alanin, nämlich $C_4H_4O_2 + C_2NH + 2\,HO = C_6H_7NO_4$; das Alanin wird aber durch salpetrige Säuren gleich den Amiden in Ammoniak und Milchsäure umgewandelt; denken wir uns nun die Blausäure, wie das so oft geschieht, auch bei dieser Umwandlung zunächst in Ameisensäure und Ammoniak zerfallend, letzteres aber durch die salpetrige Säure in Wasser und Stickstoff zersetzt, so muss die frei werdende Ameisensäure sich in *statu nascenti* mit dem aus dem Alanin wieder hervorgehenden Aldehyd vereinigen und so Milchsäure bilden. Uebrigens stimmen auch die Zersetzungsproducte milchsaurer Salze, namentlich des milchsauren Kupferoxyds, mit der Annahme einer Praeexistanz von Aldehyd in der Milchsäure überein.

Glycinsäure. *Gl.* $C_4H_3O_5 . HO$.

Diese Säure ist bis jetzt noch nirgends praeformirt gefunden worden; sie bildet sich aber theils durch Behandlung des Glycins mit salpetriger Säure ($C_4H_5NO_4 + NO_3 = 2\,HO + 2\,N + C_4H_3O_5$), theils durch Zerlegung

der aus der Hippursäure entsprossenen Benzoglycinsäure durch Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren.

Die Hippursäure zerfällt durch salpetrige Säure in Stickstoff, Wasser und Benzoglycinsäure ($C_{18}H_8NO_5 + NO_3 = HO + 2\,N + C_{18}H_7O_7$); die Benzoglycinsäure aber durch verdünnte Mineralsäuren in Benzoësäure und Glycinsäure ($C_{18}H_7O_7 + HO = C_{14}H_5O_3 + C_4H_3O_5$).

Die so gebildete Säure wird an Baryt gebunden, das entstandene Salz umkrystallisirt, durch Schwefelsäure zerlegt und die zuletzt im Vacuo concentrirte Flüssigkeit durch Auflösen in Aether von etwaigen fremden Beimengungen befreit.

Diese Säure bildet eine syrupöse Flüssigkeit, von stark saurem Geschmack, mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar, von stark saurer Reaction, giebt mit keinem Reagens einen Niederschlag, selbst nicht mit basisch essigsaurem Bleioxyd, ausser wenn diesem noch Ammoniak zugesetzt wird. Ihre Salze sind in Wasser löslich, das Zinkoxyd- und Barytsalz sind krystallisirbar; Silberoxyd wird durch diese Säure reducirt.

Die Amidverbindung dieser Säure stellt das unter den organischen Basen beschriebene Glycin dar ($H_2N\,.\,C_4H_3O_4 = C_4H_5NO_4$).

Milchsäure. $\bar{L}$. $C_6H_5O_5\,.\,HO$.

In einigen Pflanzenstoffen (z. B. in der *Nux vomica* als $CaO\,.\,\bar{L}$) so wie in vielen thierischen Flüssigkeiten, hauptsächlich im Safte der Muskeln und im Magensafte findet sich die Milchsäure theils frei, theils an Alkalien gebunden; sehr gewöhnlich bildet sie sich bei Gährungsprocessen thierischer oder pflanzlicher, zucker- oder stärkmehlhaltiger Flüssigkeiten (s. unter „Milchsäuregährung“). Auch kann sie erzeugt werden, wenn man salpetrige Säure auf Alanin einwirken lässt ($C_6H_7NO_4 + NO_3 = 2\,N + HO + C_6H_5O_5\,.\,HO$).

Sie lässt sich daher aus ebenso verschiedenem Material, als nach verschiedenen Methoden darstellen; aus Sauerkraut z. B., indem ein Infusum desselben mit kohlensaurem Zinkoxyd gesättigt und siedend heiss filtrirt wird; das beim Erkalten und Verdunsten ausgeschiedene milchsaure Zinkoxyd kann durch Barytwasser oder auch durch Schwefelwasserstoff gereinigt werden; im ersteren Falle ist das Barytsalz durch Schwefelsäure zu zerlegen; im Grossen ist folgende Methode vortheilhaft: 6 Th. Rohrzucker,

1/16 Th. Weinsäure, 8 Th. saure Milch, 1/2 Th. alter Käse und 3 Th. geschlämmte Kreide werden mit 26 Th. Wasser angerührt und einer Temperatur von 32° ausgesetzt; nach 8 bis 10 Tagen hat sich ein steifer Brei von milchsaurem Kalk gebildet; wird diese Masse mit 20 Th. Wasser und 1/16 Th. Alkohol gekocht und siedend heiss filtrirt, so scheidet sich nach einigen Tagen, wenn vorher die Flüssigkeit etwas abgedampft worden war, der milchsaure Kalk in Körnern ab. Das abgepresste und wieder in seinem doppelten Gewichte Wasser gelöste Salz wird mit 7/32 Th. Schwefelsäure versetzt, dann der Gyps abfiltrirt und die saure Flüssigkeit mit 3/10 Th. kohlensaurem Zinkoxyd gesättigt; das krystallisirte Zinksalz wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit concentrirt und im Vacuo möglichst vom Wasser befreit; durch Auflösen in Aether wird die so erhaltene Säure noch vollständig gereinigt.

Die Milchsäure ist eine farblose, syrupartige Flüssigkeit, auch in der Kälte nicht krystallisirbar, ohne Geruch, von saurem Geschmack, spec. Gew. 1,215, zieht an der Luft Wasser an, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether, röthet Lakmus; beim Erhitzen zersetzt sie sich. Durch Einwirkung von Chlor auf dieselbe bildet sich Aldehyd und Chloral.

Mit Basen bildet die Milchsäure meist neutrale Salze, die ohne Ausnahme in Wasser und Alkohol auflöslich, in Aether aber unlöslich sind; merkwürdig ist aber, dass die aus der Fleischflüssigkeit dargestellte Säure und die aus Zuckergährung gewonnene, trotz dem, dass sie übrigens vollkommen gleiche Eigenschaften und gleiche Zusammensetzung haben, constant gewisse Salze von verschiedenem Wassergehalte geben, was vielleicht darin liegt, dass die eine als einbasisch, die andere aber als zweibasisch $= C_{12}H_{10}O_{10} + 2\,HO$ angesehen werden muss. Die aus Fleisch gewonnene sei $a\,\overline{L}$, die aus Zucker $b\,\overline{L}$. Die meisten milchsauren Salze können bis 150 bis 170°, ja einige bis 210° erhitzt werden, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Die milchsauren Alkalien sind nicht krystallisirbar; die meisten andern Salze sind krystallisirbar und alle solche sind luftbeständig und verlieren ihr Wasser nur im Vacuo.

Milchsaurer Baryt, -Eisenoxyd, -Alaunerde, -Bleioxyd und -Zinnoxyd sind *nicht krystallisirbare* Salze.

Milchsaurer Kalk, $CaO\,.\,a\,\overline{L} + 4\,HO$, $CaO\,.\,b\,\overline{L} + 5\,HO$; weisse, harte Körner, unter dem Mikroskop in besenartigen Büscheln erscheinend; das Salz der $a\,\overline{L}$ löst sich in 12,4, das der $b\,\overline{L}$ in 9,5 Th. kaltem Wasser in kochendem Wasser und Alkohol beide in jedem Verhältnisse; beide ver-

lieren bei 100° alles Wasser und können bis 180° ohne Zersetzung erhitzt werden.

Milchsaure Talkerde, $MgO . a\overline{L} + 4 HO$, $MgO . b\overline{L} + 3 HO$, ist leicht in Prismen krystallisirt zu erhalten, das erstere löst sich leichter in Weingeist und Wasser als das $b\overline{L}$.

Milchsaures Manganoxydul, $MnO . b\overline{L} + 3 HO$, farblose oder blass amethystfarbne, glänzende Krystalle, nur wenig löslich.

Milchsaures Eisenoxydul, $FeO . b\overline{L} + 3 HO$, blassgelbliche Nadeln, röthet Lakmus, oxydirt sich an der Luft leicht höher.

Milchsaures Kobaltoxydul, $CoO . b\overline{L} + 3 HO$, pfirsichblüthrothe Krystalle.
Milchsaures Nickeloxydul, $NiO . \overline{L} + 3 HO$, apfelgrüne Nadeln, in kaltem Wasser und in Weingeist schwer löslich; das Salz der $a\overline{L}$a verliert alle 3 At. Wasser schon bei 100°; das der $b\overline{L}$a das dritte erst bei 130°.

Milchsaures Zinkoxyd, $ZnO . a\overline{L} + 2 HO$, $ZnO . b\overline{L} + 3 HO$; das erste Salz bildet äusserst dünne mattweisse Nadeln, verliert sein Wasser bei 100° nur sehr langsam, bei 150° fängt es schon an sich zu zersetzen, löst sich in 5,17 Th. kaltem und 2,88 Th. siedendem Wasser und schon in 2,23 Th. Alkohol. Das Zinksalz der $b\overline{L}$ bildet stark glänzende Krystallcrusten, verliert bei 100° sein Wasser sehr schnell, kann bis 210° ohne Zersetzung erhitzt werden, löst sich in 58 Th. kaltem und 6 Th. kochendem Wasser und ist in Alkohol fast unlöslich.

Milchsaures Kadmiumoxyd, $CdO . b\overline{L}$, krystallisirt in wasserfreien Nadeln, unlöslich in Alkohol.

Basisch milchsaures Zinnoxydul, $(SnO)_2 . b\overline{L}$, wasserfreies, krystallinisches Pulver, in Wasser kaum löslich, in Alkohol völlig unlöslich.

Milchsaures Kupferoxyd, $CuO . a\overline{L} + ? HO$, $CuO . b\overline{L} + 2 HO$; das erste Salz krystallisirt in harten, matthimmelblauen Wärzchen, löst sich in 1,95 Th. kaltem und in 1,24 Th. heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol; verliert über Schwefelsäure und bei 100° nur langsam einen Theil seines Wassers, bei 140° zersetzt es sich unter Abscheidung von Kupferoxydul.

Das Salz ber b Milchsäure bildet ziemlich grosse, vollkommne, starkglänzende, dunkelblaue oder grünliche Krystalle, löst sich in 6 Th. kaltem und 2,2 Th. kochendem Wasser, in 105 Th. kaltem und 26 Th. siedendem Alkohol, verliert sein Krystallwasser bei 100° und im Vacuo sehr leicht und vollständig, wird erst über 200° zersetzt, wo es sich entzündet und ver-

glimmt. Bei der trocknen Destillation findet man unter seinen Zersetzungsproducten auch Aldehyd.

Milchsaures Quecksilberoxydul, $Hg_2O \,.\, b\,\bar{L} + 2\,HO$, rothe, schwerlösliche Krystalle, zerfällt beim Kochen in Oxydsalz und metallisches Quecksilber.

Basisch milchsaures Quecksilberoxyd, $(HgO)_2 \,.\, b\,\bar{L}$, starkglänzende, wasserfreie, farblose Prismen, schwerlöslich; neben diesen pflegt sich ein gelbes unlösliches Salz auszuscheiden.

Milchsaures Silberoxyd, $AgO \,.\, b\,\bar{L} + 2\,HO$, seidenglänzende Nadeln, am Lichte sich schwärzend, in kaltem Alkohol fast unlöslich, in heissem sehr leicht löslich, wird bei 100⁰ zersetzt; kocht man die Lösung, so färbt sie sich allmählich blau und scheidet braune Flocken ab.

Amid der Milchsäure, *Lactamid*, $H_2N \,.\, C_6H_5O_4$, wird erhalten, wenn Lactid $\doteq C_6H_4O_4$ mit trocknem Ammoniakgas in Berührung gebracht wird, krystallisirt in schönen, farblosen, geraden, rechtwinkligen Prismen, ist in Wasser und heissem Alkohol löslich. Dieser Körper ist nicht nur den unter den organischen Basen beschriebenen Alanin und Sarkosin, sondern auch dem Urethan isomer.

Lactid, $C_6H_4O_4$; wird das gewöhnliche farblose Milchsäurehydrat auf 130⁰ erhitzt, so destillirt Wasser mit ein wenig Milchsäure über, zurück bleibt aber ein gelblichweisser, fester, leicht schmelzbarer, sehr bittrer, in Wasser fast unlöslicher, in Alkohol und Aether leicht löslicher Rückstand, dessen Zusammensetzung der Formel $C_6H_5O_5$ entspricht. Dieses Product geht durch Kochen mit Wasser oder längeres Liegen an der Luft wieder in das gewöhnliche Milchsäurehydrat über; mit Kalkmilch giebt es sogleich den gewöhnlichen milchsauren Kalk. Wird aber diese sogenannte *wasserfreie Milchsäure* oder auch das frische Milchsäurehydrat auf 250⁰ erhitzt, so zerfällt es in Kohlensäure, Kohlenoxyd, Lactid und Lacton, giebt aber keinen Kohlenwasserstoff. Das Lactid bildet ein Sublimat, welches durch Auflösen in siedendem Alkohol gereinigt wird; aus diesem scheidet es sich in weissen Tafeln ab; es schmilzt bei 107⁰ und verflüchtigt sich bei 250⁰; geschmolzen erstarrt es beim Erkalten krystallinisch, ist geruchlos, von schwach säuerlichem Geschmack, löst sich in Wasser allmählich auf, geht aber schneller in Milchsäure über als die sogenannte wasserfreie Milchsäure.

Lacton, $C_{10}H_8O_4$ (entstanden nach der Formel $2\,C_6H_5O_5 \,.\, HO - [2\,CO_2 + 4\,HO] = C_{10}H_8O_4$) wird erhalten, wenn man die flüssigen Destillationsproducte der Milchsäure bei 130⁰ von Neuem destillirt, das Destillat mit Wasser wäscht und das Unlösliche durch Chlorcalcium trocknet; das reine Lacton ist eine farblose, aromatisch riechende, brennend schmeckende Flüssigkeit, welche bei 92⁰ siedet und entzündet mit blauer Flamme verbrennt.

Leucinsäure. $\overline{Lc}$. $C_{12}H_{11}O_5 \,.\, HO$.

Wird in eine wässrige Lösung von Leucin salpetrige Säure geleitet, so bildet sich diese Säure ($C_{12}H_{13}NO_4 + NO_3 = HO + 2\,N + C_{12}H_{11}O_5 \,.\, HO$), welche durch Aether dem Wasser entzogen werden kann. Sie bleibt nach dem Verdunsten des Aethers als ölartige Flüssigkeit zurück,

welche in Wasser nicht sehr leicht löslich ist; bildet mit allen Basen lösliche und zum Theil krystallisirbare Salze.

VI. Gepaarte Säuren.

Wenn wir uns auch möglichst fern halten von den hypothetischen Ansichten, die sich in unsrer Zeit über die Constitution der organischen Stoffe aufthun und täglich wieder verdrängen, so müssen wir doch dem heutigen Stande der chemischen Theorie zufolge gewisse allgemeinere Sätze festhalten, die nur einen kurzen Ausdruck für gewisse analoge Thatsachen enthalten. Solche allgemeinere Sätze sind um so beachtenswerther, je mehr sie einerseits die Forschung nach gewissen Richtungen hinlenken und andrerseits dem Verständniss und der Auffassung des wissenschaftlichen Materials gewisse Stütz- und Anhaltspunkte geben. Zu solchen rechnen wir die Lehre von den *gepaarten* oder *copulirten* Säuren (vergl. S. 254).

Wir haben in dem Obigen bereits fast alle organischen Säuren als solche erkannt, welche dem S. 248 entwickelten Begriffe der Paarung zufolge als gepaart betrachtet werden konnten, so die 4 zuerst behandelten Säuregruppen mit 3 At. Sauerstoff, die wir als gepaarte Oxalsäuren ansehen konnten, so die fünfte Säuregruppe, in denen wir Ameisensäure verbunden mit einem Aldehyde muthmassten. Nun giebt es aber noch eine Anzahl Säuren, die man ihres leichten Zerfallens in nähere Bestandtheile halber schon längst als gepaarte Verbindungen betrachtet hat, und die eigentlich den ersten Anlass zur Aufstellung der Hypothese von der Paarung gegeben haben; diese sind hauptsächlich die Mandelsäure ($C_{16}H_7O_5$) aus Benzoylwasserstoff und Ameisensäure ($C_{14}H_6O_2 + C_2HO_3$) gepaart, die Amygdalinsäure, in welche gar Zucker noch neben einem andern Paarlinge eingeht; zu diesen gehören die später entdeckten Benzoglycinsäure, Benzomilchsäure, Caincasäure u. s. w.; eine zweite Unterabtheilung der gepaarten Säuren sind die sog. Gerbsäuren, welche sämmtlich einen sich in Zucker umsetzenden Paarling zu enthalten scheinen. An diese schliessen sich einige ihnen nahe verwandte Säuren an, die nur unter Wasserverlust sich zersetzen und dann eigenthümliche meist gefärbte Producte liefern. Ihnen lassen wir eine Anzahl Säuren folgen, welche sich durch ihren grossen Gehalt an Sauerstoff, ihre Schwerlöslichkeit in Alkohol, ihre Kry-

stallisirbarkeit und ihre Zersetzbarkeit in der Hitze auszeichnen. An diese schliessen sich endlich neue Reihen von stickstofflosen Säuren ohne gemeinschaftlichen Charakter an. Nach dem jetzigen Stande der theoretischen Chemie dürfte die Annahme nicht absurd erscheinen, dass alle Säuren höheren Atomgewichts und von einer höheren Sauerstoffatomzahl copulirte Säuren sind. Mit grösserem Rechte möchte dies noch von den stickstoffhaltigen organischen Säuren gelten, unter denen wir eine ganze Gruppe kennen lernen, in welchen die Amidverbindung einer Säure den Paarling derselben Säure bildet, z. B. die Oxaminsäure, in welcher das Oxamid mit Oxalsäure verbunden ist.

Gerade bei der Betrachtung der gepaarten Säuren ist es wichtig, den Begriff der Paarung (nach S. 265) möglichst eng zu fassen. Wir müssen daran festhalten, dass eine Säure, welche mit irgend einem andern Stoffe, sei er stickstofffrei oder stickstoffhaltig, nichts von ihrer Acidität einbüsst, sondern ihre Sättigungscapacität vollständig auch in der Verbindung mit dem Paarlinge beibehält. Wir müssen uns daher vor einigen Verwechslungen hüten, zu welchen eine zu weite Fassung jenes Begriffs bereits geführt hat. So werden wir weiter unten eine Anzahl organischer Körper kennen lernen, welche den anorganischen Salzen analog aus einer organischen Säure und einem organischen Oxyde bestehen; in diesem ist aber die Säure völlig neutralisirt und daher darf auf diese der Ausdruck Paarung keine Anwendung finden. Da diese salzartigen Verbindungen sich aber von den gewöhnlichen Salzen z. B. dadurch unterscheiden, dass sie nicht ohne Weiteres durch Wahlverwandtschaften, sondern erst unter gewissen eigenthümlichen Bedingungen in ihre nähern Bestandtheile zerlegt werden können, so nannte sie Berzelius Halide und die organischen Oxyde Halidbasen. Hierher gehören z. B. die sog. Aethersalze und die Fette.

Mit den gepaarten Säuren sind ferner nicht zu verwechseln jene sauer reagirenden und Basen sättigenden Verbindungen, welche aus der Vereinigung einer Säure mit einem organischen Oxyde hervorgehen, wobei aber die Säure die Hälfte ihrer Sättigungscapacität verloren hat; solche Säuren sind als saure Salze der organischen Basis zu betrachten.

Unter den Haliden wird von diesen sauren Salzen, die man sonst allerdings als besondere Säuren betrachtete, ausführlicher die Rede sein. In 100 Th. der Weinschwefelsäure sind 63,5 Th. Schwefelsäure mit Aethyloxyd und Wasser verbunden; diese 63,5 Th. Schwefelsäure würden im isolirten Zustande 121,8 Th. Baryt sättigen; in dieser Verbindung werden von ihr aber nur 60,9 Th. Baryt gesättigt; daher sieht man diese Verbindung als saures

Salz = doppeltschwefelsaures Aethyloxyd und nicht als mit Aethyloxyd gepaarte Schwefelsäure an.

Endlich gehören zu den gepaarten Säuren auch jene nicht, welche aus der Behandlung organischer Körper mit Salpetersäure entstanden sind; auf diese findet vielmehr die Lehre von der Substitution ihre Anwendung; es tritt hier nämlich der auffallende, aber durch neuere Untersuchungen ganz ausser Zweifel gesetzte Umstand ein, dass die Untersalpetersäure oder ein Atomaggregat = NO_4 einzelne Atome Wasserstoff in den verschiedenartigsten organischen Körpern vertreten kann, wobei die vorher sauren Stoffe ihre Acidität und die vorher basischen ihre Basicität fast unverändert beibehalten.

Wir haben schon in dem Vorhergehenden eine Menge Stoffe (organische Säuren oder mit diesen in Beziehung stehende Kohlenwasserstoffe) kennen gelernt, welche bei Behandlung mit Salpetersäure ein oder mehrere Atome Wasserstoff verlieren und an deren Stelle Untersalpetersäure = NO_4 aufnehmen, wie sie bei Behandlung mit Chlor, Brom u. dergl. an Stelle des Wasserstoffs Chlor oder Brom u. s. w. aufzunehmen im Stande sind. Ganz abgesehen von dieser Analogie werden wir namentlich bei den Alkaloiden eine Reihe von Körpern kennen lernen, die auch durch Einwirkung von Salpetersäure entstanden sind und Stickstoff nebst Sauerstoff aufgenommen haben, welche aber weder Säuren, noch salzartige Verbindungen, sondern wirklich noch Basen (wenn auch schwächere, als die ursprünglichen) darstellen; in diesen Basen finden wir aber bei einem nähern Vergleiche ihrer Zusammensetzung mit der der ursprünglichen Alkaloide, dass auch hier nichts einfacher ist, als anzunehmen, es seien ein oder mehrere Atome Wasserstoff der Basis durch NO_4 ersetzt worden, und dies um so mehr, da auch meist in denselben Basen gleiche Atome Wasserstoff durch Chlor, Brom, Iod ersetzt werden können ohne gänzlichen Verlust der Basicität.

Von den durch Einwirkung der Salpetersäure auf organische Stoffe entstandenen Substanzen ist ausser dem Nitromannit fast keine mehr übrig, in welcher die Gegenwart von NO_4 nicht wahrscheinlicher wäre als die von NO_5.

Sehr viele der früher für gepaarte Salpetersäuren gehaltenen Stoffe stellen sich als Analoga andrer Säuren heraus, in denen nur ein oder mehrere Aequivalente H durch NO_4 vertreten sind, z. B.

Pikrinsäure	$C_{12}H_2(NO_4)_3O$	analog der	Phenylsäure	$C_{12}H_5O$.
Phenicinsalpetersäure	$C_{12}H_3(NO_4)_2O$	- -	-	$C_{12}H_5O$.
Anilsäure	$C_{12}H_4(NO_4)O_5$	- -	Salicylsäure	$C_{14}H_5O_5$.
Benzoësalpetersäure .	$C_{14}H_4(NO_4)O_3$	- -	Benzoësäure	$C_{14}H_5O_3$.
Zimmtsalpetersäure . .	$C_{18}H_6(NO_4)O_3$	- -	Zimmtsäure	$C_{18}H_7O_3$.
Dragonsalpetersäure .	$C_{16}H_6(NO_4)O_5$	- -	Anissäure	$C_{16}H_7O_5$.

Für manche der Säuren, in deren Verbindung Untersalpetersäure eingetreten ist, kennen wir nicht die entsprechende wasserstoffhaltige Säure, so z. B. für die Oxypikrinsäure, deren Zusammensetzung der empirischen Formel $C_{12}HN_3O_{14}$ entspricht. Sehen wir diese Säure ähnlich der vorigen = $C_{12}H(NO_4)_3O_2$ an, so fehlt es uns an einer dieser entsprechenden Säure von der Zusammensetzung $C_{12}H_4O_2$.

Da diese Säure aus sehr verschiedenen Stoffen nach Einwirkung von Salpetersäure entsteht und wir in unsrer Anordnungsweise der chemischen Stoffe vorläufig keinen bessern Platz für sie wissen, so möge sie an diesem Orte beschrieben werden.

Oxypikrinsäure. $C_{12}HN_3O_{14} + 2\,HO$.

Diese Säure, auch Styphninsäure genannt, bildet sich aus der Mehrzahl der Gummiharze, sowie auch aus Euxanthinsäure durch Einwirkung von Salpetersäure, endlich auch aus den Wasserextracten von Fernambuk, Sandelholz und Gelbholz; wenn sie sich bildet, so entsteht aus den genannten Stoffen keine Pikrinsäure.

Am zweckmässigsten bedient man sich zu ihrer Darstellung der *Asa foetida*, die mit 4 bis 6 Th. Salpetersäure von 1,26 spec. Gewicht bis 75° erhitzt und dann alsbald vom Feuer entfernt wird. Nach dem Aufhören der Einwirkung der Salpetersäure wird die rückständige Masse noch mit mehr concentrirter Salpetersäure erhitzt, und endlich die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali möglichst neutralisirt; das durch Thierkohle und Umkrystallisiren gereinigte Kalisalz wird durch Salpetersäure zersetzt.

Die Oxypikrinsäure bildet aus alkoholischer Lösung dicke, blassgelbe, sechsseitige Prismen, schmeckt zusammenziehend, weder sauer noch bitter, schmilzt beim Erhitzen und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch, stösst bei stärkerem Erhitzen entzündliche Dämpfe aus und verpufft wie Schiesspulver, schwerlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und Aether; ihre Lösungen färben die Haut gelb.

Diese Säure ist sehr geneigt, saure Salze zu bilden, welche gelb sind; die neutralen sind dagegen orangegelb und verpuffen beim Erhitzen heftig.

Rücksichtlich der meisten gepaarten Schwefelsäuren verhält es sich fast ebenso, wie mit den gepaarten Salpetersäuren; sehen wir aber ab von jenen schon oben erwähnten sauren schwefelsauren Verbindungen organischer Oxyde, so stossen wir doch auf eine nicht geringe Anzahl von Verbindungen, in welche Unterschwefelsäure so eingegangen ist, dass man diese als *gepaarte Unterschwefelsäuren* betrachten kann. Allein über die rationelle Zusammensetzung der letztgenannten Säuren ist man noch keineswegs völlig im Klaren; es lassen sich nämlich mehrere Anschauungen über dieselbe vertheidigen. Man hat z. B. diese gepaarten Unterschwefelsäuren auch als Verbindungen von Schwefelsäure mit einem Paarlinge angesehen, in welchem 1 At. Wasserstoff durch schweflige Säure ersetzt ist.

Wenige von den hierher gehörigen Säuren bieten ein allgemeineres Interesse dar; wir erwähnen sie daher bei den Stoffen, aus denen sie durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure hervorzugehen pflegen. An diesem Orte mögen nur die Carbylschwefelsäure und Aetherunterschwefelsäure beschrieben werden.

Carbylschwefelsäure. $C_4H_5S_4O_{13}$.

Diese Säure, auch *Aethionsäure* genannt, bildet sich bei der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf absoluten Alkohol; hierbei entsteht zuerst das unten beschriebene *Carbylsulphat*, dieses wird zur Vermeidung der Erhitzung nur allmählich mit Wasser versetzt und die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt gesättigt; die filtrirte Barytlösung wird unter 100° concentrirt und mit absolutem Alkohol versetzt, bis die Flüssigkeit ein specifisches Gewicht von 0,9 hat; das hierbei entstandene Praecipitat ist das Barytsalz der Carbylschwefelsäure, welche von jenem durch Schwefelsäure getrennt wird.

Sie bildet eine stark saure Flüssigkeit, welche beim Verdampfen in freie Schwefelsäure und Aetherunterschwefelsäure zerfällt ($C_4H_5S_4O_{13} + HO = 2\,SO_3 \cdot HO + C_4H_5O_2 \cdot S_2O_5$); ebenso zerlegen sich die carbylschwefelsauren Salze beim Erhitzen. *Carbylschwefelsaurer Baryt* ist in ungefähr 100 Th. Wasser löslich, wird beim Erhitzen schwarz und sublimirt etwas Schwefel. *Carbyl-*

schwefelsaures Kali, $2\,KO + C_4H_5S_4O_{13}$, krystallisirt leicht und zwar ohne Krystallwasser.

Carbylsulphat, $C_4H_4 \,.\, 2\,SO_3$, entsteht ebensowohl durch Zusammenbringen von wasserfreier Schwefelsäure mit ölbildendem Gas, als durch absoluten Alkohol, der in ein mit wasserfreier Schwefelsäure zum Theil gefülltes Gefäss gebracht wird. Es bildet eine krystallinisch strahlige Masse, schmilzt unzersetzt bei 80°, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether, kann aber nicht wieder unverändert aus diesen Lösungen erhalten werden. Beim Erhitzen der Lösung mit Baryt bildet sich, wie oben erwähnt, carbylschwefelsaurer Baryt.

Aetherunterschwefelsäure. $C_4H_4S_2O_6$.

Diese Säure, auch *Isaethionsäure* genannt, entsteht durch Erhitzen der wässrigen Lösung der Carbylschwefelsäure und ihrer Salze. Im luftleeren Raume über Schwefelsäure abgedampft bildet sie eine farblose, ölartige Flüssigkeit von saurem Geschmack und saurer Reaction; sie lässt sich leicht mit Alkohol und Aether mischen, kann bis 150° ohne Zersetzung erhitzt werden und schwärzt sich über dieser Temperatur. Diese Säure zerlegt alle Salze organischer Säuren, sie treibt sogar Salzsäure aus den Alkalichloriden aus; ihre Salze sind ohne Ausnahme in Wasser löslich und meistens krystallisirbar, bis 250° können sie erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen.

Das bei Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf absoluten Alkohol entstehende Gemenge von Carbylschwefelsäure und Aetherunterschwefelsäure nannte man früher *Aethionsäure*.

Die grosse Anzahl jener Säuren, welche wir hier unter den gepaarten in Betracht ziehen, würde sich wohl in mehrere Gruppen spalten und demnach übersichtlicher behandeln lassen, wenn wir nur von der Mehrzahl derselben ihre Paarlinge oder die Natur der gepaarten Säure selbst kennten. Wir müssen uns daher vorläufig begnügen, sie zunächst nur in stickstofffreie und stickstoffhaltige abzutheilen und dabei die einigermassen analogen ziemlich nahe an einander zu stellen.

Stickstofffreie gepaarte Säuren.

a. Leicht zerfallende gepaarte Säuren.

Benzoglycinsäure. $C_{18}H_7O_7 \,.\, HO$.

Wird durch einen Brei von mit käuflicher Salpetersäure zerriebener Hippursäure bei gewöhnlicher Temperatur ein Strom von Stickstoffoxyd geleitet (etwa 5 bis 6 St. lang), so entwickelt sich Stickstoff und die fragliche Säure wird auf nochmaligen Zusatz von Wasser krystallinisch ausgeschieden; nach völliger Entfernung der Salpetersäure durch Auswaschen wird die Säure an Kalk gebunden und das ausgewaschene Kalksalz durch Salzsäure zerlegt. Der Zerlegungsprocess der Hippursäure ist aus folgender Formel ersichtlich: $C_{18}H_9NO_6 + NO_3 = C_{18}H_8O_8 + HO + 2\,N$.

Sie bildet ein weisses krystallinisches Pulver oder farblose, grosse Prismen, ist in kaltem Wasser schwerlöslich, leichter in heissem, zersetzt sich in letzterem jedoch allmählich; ist die Menge des Wassers zur Lösung nicht ausreichend, so schmilzt sie darin beim Erwärmen zu öligen Tropfen. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Beim Erhitzen schmilzt sie und erstarrt beim Erkalten krystallinisch, bei stärkerem Erhitzen entwickelt sie weisse Nebel von Benzoësäure und hinterlässt einen geringen, kohligen Rückstand. Durch Erwärmen mit verdünnten Säuren wird sie in Benzoësäure und Glycinsäure (s. oben S. 317) zerlegt ($C_{18}H_8O_8 = C_{14}H_5O_3 + C_4H_3O_5$).

Die Salze sind in Wasser grösstentheils löslich, viele von ihnen auch in Alkohol. Sie sind ohne Reaction auf Pflanzenfarben; die meisten Salze sind krystallisirbar, ausser dem Eisenoxydsalze; durch Säuren, selbst durch Essigsäure, wird diese Säure aus ihren Verbindungen ausgeschieden.

Das Amid dieser Säure ist die unten beschriebene Hippursäure, denn $H_2N \,.\, C_{18}H_7O_6 = C_{18}H_9NO_6$.

Durch Digestion von Benzoësäure mit Milchsäure, hat man auch eine der Benzoglycinsäure analoge Benzomilchsäure ($C_{20}H_9O_7 \,.\, HO$) dargestellt.

Mandelsäure. $C_{16}H_7O_5 + HO$.

Diese Säure ist ameisensaurer Benzoylwasserstoff, denn $C_{14}H_6O_2 + C_2HO_3 + HO = C_{16}H_8O_6$. Sie bildet sich, wenn man blausäurehaltiges Bittermandelöl mit Salzsäure kocht; oder wenn eine Auflösung von Amygdalin in rauchender Salzsäure bis zum Sieden erhitzt wird. Wird der Verdunstungsrückstand solcher Flüssigkeiten mit Aether behandelt, so wird die Mandelsäure aufgelöst.

Dieselbe ist ein körnig krystallinisches Pulver oder bildet grosse tafelförmige Rhomboëder von stark saurem Geschmack, schmilzt unter Abgabe von Wasser zu einer ölartigen Flüssigkeit, die sich bei höherer Temperatur unter Verbreitung eines angenehmen, der Weissdornblüthe ähnlichen Geruchs und Zurücklassung von Kohle zersetzt; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, röthet Lakmus und zersetzt essigsaure und benzoësaure Salze beim Erwärmen. Durch Braunstein und Schwefelsäure, durch Salpetersäure, sowie durch Chlor wird sie in Kohlensäure und Benzoylwasserstoff zerlegt. Alle mandelsauren Salze sind in Wasser löslich und krystallisirbar.

Die Entstehung der Säure ist leicht erklärlich, wenn man sich erinnert, dass Blausäure durch stärkere Säuren in Ameisensäure und Ammoniak zerlegt wird.

Amygdalinsäure. $C_{40}H_{26}O_{24} + HO$.

Diese Säure enthält neben Ameisensäure zwei Paarlinge, nämlich Benzoylwasserstoff und Zucker, denn $C_{14}H_6O_2 + C_{24}H_{20}O_{20} + C_2HO_3 = C_{40}H_{27}O_{25}$.

Man erhält dieselbe, wenn Amygdalin so lange mit Barytwasser gekocht wird, als noch Ammoniak entweicht, und zersetzt das Barytsalz mittelst Schwefelsäure.

Sie ist nicht krystallisirbar, sondern bildet, im Wasserbade verdunstet, eine farblose, durchsichtige Masse von angenehm saurem Geschmack, ist an der Luft zerfliesslich, unlöslich in Alkohol und Aether, röthet Lakmus, bildet mit allen Basen lösliche Salze. Durch Braunstein und Schwefelsäure wird sie in Benzoylwasserstoff, Ameisensäure und Kohlensäure zerlegt.

Ihre Entstehung erklärt sich leicht aus der Constitution des Amygdalins, das zufolge seiner Zersetzung durch Emulsin als zusammengesetzt aus Blausäure, Benzoylwasserstoff und Zucker angesehen werden kann, denn $HC_2N + C_{14}H_6O_2 + C_{24}H_{20}O_{20} = C_{40}H_{27}NO_{22}$; durch Baryt wird aus Blausäure Ameisensäure gebildet, die sich mit den andern unveränderten Bestandtheilen des Amygdalins verbindet.

Caïncasäure. $C_{16}H_{13}O_7 . HO$.

Diese Säure enthält einen bei seiner Trennung sich in Zucker umsetzenden Paarling, mit welchem die unten beschriebene Chiococcasäure ($C_{14}H_9O_3$) verbunden ist; da sich letztere analog der Mandelsäure als Ameisensäure, copulirt mit einem dem Terpentinöl isomeren Kohlenwasserstoffe, betrachten lässt, so ist die Analogie mit der Amygdalinsäure ziemlich vollständig; denn der zuckergebende Paarling + Terpentinöl + Ameisensäure $= C_4H_4O_4 + C_{10}H_8 + C_2HO_3 = C_{16}H_{13}O_7$.

Die Rinde der Wurzel von *Chiococca racemosa* (*Rad. Caïncae*) enthält neben Kaffeegerbsäure obgenannte Säure, welche erhalten wird, wenn der weingeistige Auszug dieser Wurzelrinde, nachdem durch eine spirituöse Bleizuckerlösung die Kaffeegerbsäure entfernt worden ist, mit basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt wird; nach Zerlegung des gefällten Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff u. s. w. erhält man die Caïncasäure in Flocken, die aus mikroskopischen Prismen bestehen; durch Umkrystallisiren wird sie weiss, seidenglänzend, ohne Geruch, löslich in Wasser und Weingeist, röthet Lakmus, zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwicklung eines weih-

rauchartigen Geruchs; die Lösungen werden durch Eisenoxydsalze weder gefällt, noch gefärbt; durch verdünnte Säuren wird sie sehr schnell zersetzt.

Ruberythrinsäure. $C_{72}H_{37}O_{37} + 3\ HO$.

Diese Säure, früher *Xanthin*, *Krappgelb* genannt, findet sich in der Wurzel von *Rubia tinctorum*, wird aus dem wässrigen Decocte der Wurzel, nachdem der durch Bleizucker entstandene Niederschlag entfernt ist, durch basich essigsaures Bleioxyd gefällt; der Niederschlag wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt, wobei jedoch die meiste Säure beim Schwefelblei bleibt, aus dem sie durch Alkohol ausgezogen wird. Diese Säure bildet seidenglänzende gelbe Prismen, sie löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, sowie auch in Alkohol und Aether mit goldgelber Farbe; von wässrigen Alkalien wird sie mit dunkelblutrother Farbe gelöst; die wässrige Lösung der Säure wird durch Barytwasser dunkelkirschroth, von Bleiessig zinnoberroth gefällt; giebt mit Alaunlösung und Ammoniak einen schönen rothen Lack. Wird die Lösung ruberythrinsaurer Alkalien mit überschüssigem Alkali gekocht, so bildet sich *Alizarin;* dasselbe geschieht beim Kochen der freien Säure mit Salzsäure, hierbei wird aber zugleich noch *Zucker* gebildet; die Ruberythrinsäure scheint demnach nichts anderes als *mit Zucker gepaartes Alizarin* zu sein; denn $C_{12}H_{10}O_{10}$ (Zucker) + $C_{60}H_{30}O_{30}$ (Alizarin) = $C_{72}H_{40}O_{40}$.

b. Gerbsäuren.

Diese Säuren finden sich im Pflanzenreiche ziemlich weit verbreitet, vorzüglich in Rinden, Holz und Blättern; sie sind ihrer grossen Zersetzbarkeit wegen äusserst schwierig rein zu erhalten, amorph, ausser Moringerbsäure, schmecken nicht sauer, sondern rein zusammenziehend, färben Eisenoxydsalze dunkel, lösen sich in Wasser und Weingeist, fällen Leim und Eiweiss, so wie die meisten Metalloxyde, ziehen aus der Luft Sauerstoff an und verwandeln sich in andere Säuren; bei der trocknen Destillation geben sie saure Producte, welche Eisenoxydsalze noch schwarz färben; ihre Salze zersetzen sich ausserordentlich schnell an der Luft, so dass sie der chemischen Untersuchung meist entgehen. Eichengerbsäure, Moringerbsäure und Catechugerbsäure haben gleiches Radical, die erstere = $(C_{18}H_8)O_{12}$, die zweite $(C_{18}H_8)O_{10}$, die letztere $(C_{18}H_8)O_8$.

Eine andre Gruppe von Gerbsäuren hat das Radical $C_{14}H_8$ mit einander gemein, nämlich Chinovagerbsäure = $C_{14}H_8O_7$, Aspertannsäure $C_{14}H_8O_8$ und Rubitannsäure = $C_{14}H_8O_9$; eine dritte Gruppe derselben hat das Radical $C_{14}H_6$, nämlich Leditannsäure $C_{14}H_6O_6$, Chinagerbsäure $C_{14}H_6O_7 \cdot 2\,HO$, Rhodotannsäure (isomer der vorigen) = $C_{14}H_6O_7 + x\,HO$ und Callutannsäure $C_{14}H_6O_8 + x\,Aq$. Die Kaffeegerbsäure ist nach Einigen $C_{14}H_8O_7$, nach Andern $C_{16}H_7O_6 + 2\,HO$. Diese Gerbsäuren haben ausser den oben erwähnten Eigenschaften noch das mit einander gemein, dass sie besonders bei Behandlung mit verdünnten Mineralsäuren 2 At. Kohlenstoff mit Wasser verlieren, welche zu Zucker zusammentreten, so dass man in ihnen einen beim Freiwerden zuckerbildenden Paarling annehmen kann, während sich neben diesem Zucker eine Säure bildet, wie Gallussäure u. dergl.; nur die Gerbsäuren von der Zusammensetzung $C_{14}H_6O_n$ geben blos Wasser ab, um einen rothen oder gelben Farbstoff zu bilden, erzeugen also bei ihrer Zersetzung kein Kohlenhydrat.

Eichengerbsäure, $\bar{Q}t$, $C_{18}H_8O_{12}$,

findet sich in den Galläpfeln, im Sumach und im Thee; das Pulver der ersteren wird in einen Stechheber gebracht und mit wasserhaltigem Aether übergossen; die langsam abtröpfelnde Flüssigkeit sondert sich in zwei Schichten, von denen die untere grünliche eine concentrirte Lösung der Säure in Wasser ist; nachdem man diese einigemal mit Aether abgespült hat, dampft man sie im Vacuum ein.

Diese Säure (*Ac. quercitannicum*) ist weiss, nicht krystallisirbar, löst sich wenig in Alkohol, röthet Lakmus; ihre concentrirte Lösung wird durch Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure und Salpetersäure gefällt; kohlensaure Salze zersetzt sie; sie schlägt die meisten Metallsalze und Pflanzenalkaloïde nieder; Eisenoxydulsalze werden von ihr nicht, Eisenoxydsalze schwarzblau gefällt, Oxyde edler Metalle reducirt.

Wird eine Gerbsäurelösung der Luft ausgesetzt, so zieht sie 8 At. Sauerstoff an, giebt 4 At. Kohlensäure aus und verwandelt sich in Gallussäure. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt sie in Zucker und Gallussäure.

Diese Gerbsäure unterscheidet sich von den andern Gerbsäuren dadurch, dass sie, mit mässig verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure gekocht, in Gallussäure und zwei schwarze gummiähnliche Säuren zerlegt wird. Keine andere Gerbsäure giebt bei der trocknen Destillation Pyrogallussäure.

Kocht man eine Gerbsäurelösung mit verdünnter Kalilauge oder verdünnter Schwefelsäure, so bilden sich 2 At. Gallussäure und 1 At. Essigsäure ($C_{18}H_8O_{12} + HO = 2\ C_7H_3O_5 + C_4H_3O_3$); die Producte der trocknen Destillation sind ähnlich denen der Gallussäure.

Nach Liebig ist die Gerbsäure dreibasisch = $C_{18}H_5O_9 + 3\ HO$; alle Salze sind schwerlöslich oder unlöslich, nur das Natronsalz ist krystallisirbar; an der Luft zersetzen sich die Salze sehr schnell.

Moringerbsäure. $C_{18}H_8O_{10}$.

Diese Säure findet sich im Gelbholze (*Morus tinctoria*) zum Theil krystallisirt vor neben Morin. Am besten gewinnt man sie, wenn man die meist in der Mitte der Gelbholzblöcke befindlichen krystallinischen, schmutziggelben und theilweise auch fleischrothen Ablagerungen mit siedendem Wasser behandelt, woraus sich beim Erkalten der grösste Theil der fraglichen Säure abscheidet, in etwas säurehaltigem Wasser löst, wiederholt filtrirt und der Selbstverdunstung überlässt.

Sie bildet ein schwefelgelbes, aus mikroskopischen Krystallen bestehendes Pulver, schmeckt süsslich zusammenziehend, wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem löslich, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich; die aetherische Lösung ist im durchfallenden Lichte gelbbraun, im auffallenden grünlich; die alkalischen und wässrigen Lösungen sind gelb und röthen Lakmus; in concentrirter Schwefelsäure ist sie unzersetzt löslich und wird durch Wasser daraus unverändert wieder gefällt; mit Schwefelsäure erhitzt entwickelt sie schweflige Säure und Geruch nach Castoreum. Bei längerm Stehen setzt die kalte Lösung in Schwefelsäure einen ziegelrothen, krystallinischen Körper ab, der durch Ammoniak purpurroth wird; wird die Moringerbsäure mit verdünnter Salzsäure gekocht, so bildet sich derselbe rothe Körper. Diese Säure fällt Leim vollständig; Eisensalze werden dadurch grünschwarz gefällt; Bleisalze werden von ihr gelb praecipitirt, der Niederschlag löst sich beim Kochen und scheidet sich beim Erkalten in citronengelben Krystallen aus; Alaunlösung wird von ihr nur auf Kalizusatz gelb gefärbt; auch Chininsalze werden von ihr gelb gefällt. Weinsaures Antimonoxyd wird von ihr praecipitirt. Ihre wässrige Lösung wird durch Säuren nicht gefällt. Bei der trocknen Destillation liefert sie ein krystallinisches Product, *Brenzmoringerbsäure*.

Brenzmoringerbsäure, *Phensäure*, $C_{12}H_6O_4$ ($C_{12}H_4O_2 . 2\ HO$); durch wiederholte Sublimation gereinigt, bildet sie eine weisse, krystallinische, harte Masse, welche aus Wasser sich in kleinen rectangulären Säulen ausscheidet;

sie schmeckt bitterlich, röthet kaum merklich Lakmus, reducirt Goldchlorid, Silberoxyd und Platinchlorid sehr leicht, wirkt nicht auf Eisenoxydulsalze, giebt aber mit Eisenoxydsalzen eine dunkelgrüne Färbung, welche durch Alkalien in eine dunkelrothe übergeht. Die Lösungen der alkalischen Salze werden an der Luft grün, braun und endlich schwarz; mit Lösungen von Leim, Brechweinstein oder Chininsalzen giebt sie keine Fällung; die trockne Säure schmilzt bei 100° und geräth zwischen 240 und 245° ins Sieden; mit Bleioxyd giebt sie ein unlösliches Salz; mit Kali und Kupfervitriol versetzt und erwärmt scheidet sie Kupferoxydul aus. Durch Behandlung mit Salpetersäure wird diese Säure in Oxypikrinsäure verwandelt. Durch Behandlung von Brenzmoringerbsäure mit englischer Schwefelsäure entsteht die folgende Säure.

Rufimorinsäure, $C_{14}H_7O_8$, wird erhalten, wenn man die vorerwähnte Masse mit Wasser von Schwefelsäure befreit, den Rückstand in wenig Alkohol löst und die Lösung in ein grosses Volumen kalten Wassers giesst; sie stellt getrocknet eine dunkelrothe Masse dar, die sich leicht in Alkohol, aber wenig in Wasser und Aether löst, durch geringen Zusatz von Ammoniak wird sie in jedem Verhältnisse in Wasser löslich; die Lösungen reagiren schwach sauer. In concentrirten Mineralsäuren löst sie sich mit rother Farbe auf. Bei der trocknen Destillation zersetzt sie sich und liefert wieder Brenzmoringerbsäure; auch in ihren alkalischen Lösungen geht die Rufimorinsäure allmählich wieder in Brenzmoringerbsäure über. Aus den Lösungen der Rufimorinsäure giebt Alaunlösung erst auf Zusatz von Ammoniak einen rothen Niederschlag, ebenso Zinnchlorür und Chlorbaryum; essigsaures Bleioxyd giebt einen dunkelrothen, essigsaures Kupferoxyd einen braunrothen, salpetersaures Bleioxyd einen kirschrothen, salpetersaures Siberoxyd keinen Niederschlag. Diesen Reactionen nach scheint die Rufimorinsäure mit der Carminsäure identisch zu sein.

Catechugerbsäure. $C_{18}H_8O_8$.

Diese Säure (*Ac. mimotannicum*) wird aus der *Terra japonica* (von *Acacia Catechu*) erhalten, und zwar auf dieselbe Weise mittelst Aether im Verdrängungsapparate, wie die Eichengerbsäure.

Sie ist hellgelb, nicht krystallisirbar, in Wasser, Alkohol und Aether löslich, schmeckt rein adstringirend, röthet Lakmus, ihre Lösung giebt mit Eisenoxydulsalzen keinen Niederschlag, fällt Leim, mit Eisenoxydsalzen giebt sie ein graugrünes Praecipitat, Brechweinsteinlösung fällt sie nicht, wodurch sie sich hauptsächlich von der Eichengerbsäure unterscheidet; sie verbindet sich mit Säuren, hauptsächlich Schwefelsäure. Die wässrige Lösung färbt sich an der Luft sehr schnell und wird endlich dunkelroth. Bei der trocknen Destillation giebt sie ein Zersetzungsproduct, welches noch Eisenoxydsalze graugrün fällt.

Die Salze dieser Säuren zersetzen sich ausserordentlich schnell, ihr Kalisalz ist leicht löslich, während das der Eichengerbsäure schwerlöslich ist; mit Erden- und Metalloxyden giebt sie schwerlösliche oder unlösliche Salze.

Catechusäure, Catechin, $C_{20}H_9O_8 . HO$, wird neben der Catechugerbsäure im Catechu gefunden; nachdem dieses mit kaltem Wasser zur Entfernung der Gerbsäure extrahirt worden ist, wird die Catechusäure durch kochendes Wasser ausgezogen, aus dem es sich dann bräunlich abscheidet; aus der heissen Lösung desselben wird durch ein wenig Bleiessig erst der färbende Bestandtheil gefällt, und in der abfiltirten Flüssigkeit alsdann die Säure durch Bleiessig vollständig gefällt; das Bleisalz wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Sie bildet ein weisses, aus feinen seidenglänzenden Nadeln bestehendes Pulver, löst sich in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem aber in so grosser Menge, dass die ganze Flüssigkeit beim Erkalten zu einem Brei wird; sie verliert beim Erwärmen 1 At. Wasser, schmilzt bei 217°. Mit Basen geht sie Verbindungen ein, welche jedoch wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit noch nicht genau untersucht werden konnten; Eisenoxydsalze werden von ihr grün gefällt; mit Alkalien färben sich ihre Lösungen gelb, roth und endlich schwarz; es bilden sich dabei die Iaponsäure, $C_{12}H_2O_4$, und Rubinsäure. Bei der trocknen Destillation liefert sie unter andern Zersetzungsproducten das krystallisirbare Brenzcatechin $C_6H_2O . HO$, von welchem Eisenoxydsalze intentiv grün gefärbt werden.

Kaffeegerbsäure. $C_{16}H_7O_6 + 2HO$.

Diese Säure, auch $C_{14}H_8O_7$ zusammengesetzt angenommen, ist neben Kaffeesäure in den Kaffeebohnen an Kali und Kalk gebunden und in der Wurzel von *Chiococca racemosa* neben Caïncasäure enthalten; man gewinnt sie, wenn bei 60° getrocknete und gestossene Kaffeebohnen mit Weingeist ausgekocht, das Decoct zur Abscheidung des Fetts mit Wasser vermischt, das Filtrat zum Sieden erhitzt und mit Bleizucker gefällt wird, der Niederschlag ist durch Schwefelwasserstoff zu zerlegen und das Filtrat zu verdunsten.

Diese Säure trocknet zu einer gummiartigen Masse ein, welche im Vacuo nach längerer Zeit spröd und zerreiblich wird, von säuerlich zusammenziehendem Geschmacke, leicht löslich in Wasser und auch in Schwefelsäure, in der sie beim Erwärmen blutroth wird. Ihre Salze verändern sich ausserordentlich schnell an der Luft; die Salze der alkalischen Erden und Alkalien färben sich unter Sauerstoffabsorption dunkler, grün und braun; caffeegerbsaures Ammoniak giebt mit Bleizucker einen gelben Nie-

derschlag, mit schwefelsaurem Eisenvitriol aber eine schwarzgrüne Fällung, die sich in Essigsäure bouteillengrün auflöst. In einer Glasröhre erhitzt, entwickelt diese Säure den Geruch nach gebranntem Kaffee und geht in *Brenzcatechin*, $C_{12}H_6O_4$, über.

Viridinsäure, $C_{14}H_6O_7 + HO$, entsteht, wenn man eine Lösung caffeegerbsauren Ammoniaks so lange an der Luft stehen lässt, bis sie blaugrün geworden ist; auf Zusatz von überschüssiger Essigsäure wird sie kastanienbraun, Weingeist scheidet hieraus schwarze Flocken aus; die von diesen abfiltirte braune Flüssigkeit giebt mit Bleizucker einen grünlichbraunen Niederschlag, aus dem durch Schwefelwasserstoff die fragliche Säure getrennt wird.

Braune, amorphe Masse, in Wasser leicht löslich, in concentrirter Schwefelsäure mit carminrother Farbe, durch Wasser werden daraus blaue Flocken gefällt; sie bildet grünblaue Salze.

Kaffeesäure, $C_{16}H_8O_{14}$, ist eine noch nicht genau untersuchte ebenfalls gerbsäureähnliche Säure, die beim Erhitzen den Geruch nach gebranntem Kaffee am deutlichsten giebt. Sie wird nach Extraction der Kaffeebohnen mit Spiritus aus dem wässrigen Extracte derselben mit essigsaurem Bleioxyd u. s. w. erhalten; ihre wässrige Lösung verändert sich ebenfalls bald an der Luft.

Boheasäure, $C_7H_3O_4 + 2\,HO$ oder $C_{14}H_6O_8 + 4\,HO$, wird aus einem Theedecocte erhalten, wenn nach Entfernung des durch Bleizucker entstandenen Niederschlags mit Ammoniak ein gelbes Bleisalz gefällt und dieses mit Alkohol angerührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird.

Blassgelbe amorphe Masse, schmilzt bei 100⁰ zu einem rothen fadenziehenden Körper; bringt mit Eisenoxydsalzen dunkle Färbungen hervor; ihre wässrige Lösung zersetzt sich an der Luft sehr bald, auch liefert sie bei der trocknen Destillation eine Säure, die Eisenoxydsalze schwarz färbt. Ihre **Salze** zersetzen sich sehr leicht.

Aspertannsäure. $C_{14}H_8O_8 \,.\, HO$.

Dieselbe findet sich im Kraute von *Asperula odorata;* sie bildet eine schwach bräunlichgelbe, amorphe Masse, von säuerlich zusammenziehendem Geschmacke, sehr hygroskopisch, in Wasser und Alkohol leicht löslich, schwer in Aether; an der Luft wird sie, Sauerstoff anziehend, allmählich dunkler. Ihre wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung ohne Niederschlag; sie reducirt Silberoxyd; mit Alkali versetzte Lösungen dunkeln sehr schnell und werden zuletzt undurchsichtig und schwarzbraun; Eiweiss, Leimlösung und Brechweinstein werden von ihr nicht gefällt; Kupfersalze geben grüne, Bleisalze gelbe Niederschläge. Durch längeres Stehen an der Luft bildet sich eine neue Säure $= C_{12}H_5O_7 \,.\, HO$, durch Behandlung mit Kupferoxyd eine andre $= C_{14}H_7O_{10} + 5\,HO$. Durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich eine dritte Säure $= C_{12}H_4O_4 + 2\,HO$; der Atomencomplex $C_2H_2O_2$, welcher dabei ausgetreten ist ($C_{14}H_8O_8 - C_{12}H_6O_6 = C_2H_2O_2$) scheint unter der Form von Essigsäure entwichen zu sein.

Callutannsäure. $C_{14}H_6O_8 + Aq.$

Dieselbe findet sich im Kraute von *Calluna vulgaris*. Die aus dem Bleisalze dargestellte saure Flüssigkeit wird im Chlorcalciumbade im Kohlensäurestrome verdunstet und bildet eine bernsteingelbe, geruchlose Masse; ihre wässrige Lösung ist goldgelb; diese giebt mit Zinnchloridlösung einen schön eigelben Niederschlag; Silberoxyd wird durch die Lösung reducirt; die alkalischen Lösungen oxydiren sich an der Luft sehr schnell. Mit Mineralsäuren gekocht, verwandelt sie sich in *Calluxanthin*, $C_{14}H_5O_7$, einen rothgelben, amorphen Farbstoff, der in Alkohol löslich ist, in alkalischen Lösungen sich aber noch höher oxydirt.

Rhodotannsäure. $C_{14}H_6O_7 + Aq.$

Dieselbe findet sich in den Blättern von *Rhododendron ferrugineum*. Die aus dem Bleisalze ausgeschiedene und durch Verdunsten im Kohlensäurestrome erhaltene Säure ist amorph, bernsteingelb, schmeckt säuerlich adstringirend; ihre wässrige Lösung färbt Eisensalze grün, giebt mit Zinnchlorid einen gelben Niederschlag. Bei Digestion mit Mineralsäuren bildet sich das *Rhodoxanthin*, $C_{28}H_{15}O_{17}$, eine rothgelbe, amorphe Substanz.

Chinovagerbsäure. $C_{14}H_8O_7 . HO.$

Die Abkochung der Rinde von *China nova* oder *surinamensis* wird mit neutr. essigsaurem Bleioxyd gefällt, dann 1/3 der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit mit basisch essigsaurem Bleioxyd vollständig praecipitirt und nachher die übrigen 2/3 zugesetzt; auch dieser Niederschlag wird entfernt; aus der Lösung wird nun erst chinovagerbsaures Bleioxyd durch überschüssigen Bleiessig gefällt.

Diese Säure bildet eine spröde, durchsichtige, bernsteingelbe, zu lichtem Pulver zerreibliche Masse, in Wasser und Alkohol vollkommen löslich, unlöslich in Aether; durch Eisenchlorid wird ihre Lösung dunkelgrün gefärbt; auf Leimlösung reagirt sie nicht; ihre Alkalisalze ziehen an der Luft schnell Sauerstoff an. Mit Kupferoxyd verbindet sich die Chinovagerbsäure nicht, sondern verwandelt sich unter Abscheidung von Kupferoxydul in eine neue Säure $= C_{14}H_7O_8$.

Chinovaroth, $C_{12}H_6O_5$, ist bis jetzt noch nicht direct aus der Chinovagerbsäure dargestellt worden, scheint aber mit $C_2H_2O_2$ (also mit einem zuckerähnlichen Kohlenhydrat) jene Gerbsäure zu constituiren; das Chinovaroth findet sich praeformirt in der Chinovarinde, ist in dem aus der Rindenabkochung mit neutralem essigsauren Bleioxyd entstandenen Niederschlage enthalten. Durch Kochen mit Kalkmilch wird es von Chinovasäure getrennt; ihre Kalkverbindung ist nämlich unlöslich; diese wird durch Salzsäure zersetzt. Es bildet getrocknet eine fast schwarze, glänzende Masse, die durch Pulvern dunkelroth wird, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Alkalien; verbrennt unter Entwicklung eines empyreumatischen Geruches.

Chinagerbsäure. $C_{14}H_6O_7 . 2HO$.

Diese Säure wird aus der *China regia* in ähnlicher Weise erhalten, wie die Chinovagerbsäure aus der *China nova*. Sie bildet trocken eine aufgeblähte, zerreibliche, gelbe, stark hygroskopische, beim Reiben elektrische Masse, von zusammenziehendem, säuerlichem Geschmacke; schneller als jede andre Gerbsäure zieht sie aus der Luft Sauerstoff an und besonders bei Gegenwart von Alkalien. Die wässrige Lösung dieser Säure wird durch Schwefelsäure gefällt. Mit Salzsäure gekocht, scheidet sie schön roth gefärbte Flocken aus, die sich in Alkalien mit lauchgrüner Farbe lösen. Der trocknen Destillation unterworfen, liefert sie viel Phenylsäure. An der Luft bildet sie verschiedene Zersetzungsproducte, nämlich $C_{12}H_7O_6$, $C_{12}H_7O_9$ und $C_{12}H_7O_{11} + 2\,HO$. Aus $C_{14}H_8O_9$ bildet sich $C_2HO_3 + C_{12}H_7O_6$.

Chinaroth, $C_{12}H_7O_7$, findet sich theils in der Chinarinde gebildet vor, theils bildet es sich aus der Chinagerbsäure, wenn deren Lösung mit Ammoniak versetzt, längere Zeit der Luft ausgesetzt wird. Es ist trocken eine chocoladenbraune, in Wasser fast unlösliche Masse, die sich leicht in Alkohol, Aether und Alkalien mit dunkelrother Farbe auflöst. Es bildet sich aus der Chinagerbsäure nach folgender Formel: $C_{14}H_8O_9 + 3\,O = HO + 2\,CO_2 + C_{12}H_7O_7$.

Rubitannsäure. $C_{14}H_8O_9 + xHO$.

Dieselbe findet sich in den Blättern von *Rubia tinctorum;* das Decoct wird durch neutrales essigsaures Bleioxyd gefällt, der Niederschlag mit verdünnter Essigsäure digerirt und das gelöste mit Ammoniak gefällt; aus diesem Bleisalze stellt man die Säure nach den bekannten Methoden dar. Diese Säure giebt mit Eisenchlorid eine schön grüne, mit Ammoniak eine rothbraune Färbung.

Kinogerbsäure.

Diese Säure (*Ac. coccotannicum*), welche sich im Kino (*Coccoloba uvifera*) findet, ist noch sehr wenig untersucht; ihre Lösung wird an der Luft roth,

fällt Brechweinsteinlösung nicht, Eisenoxydsalze grün, und ist vielleicht mit einer der vorhergehenden Säuren identisch.

Leditannsäure. $C_{14}H_6O_6 + 3\ HO$.

Dieselbe wird aus den Blättern von *Ledum palustre* gewonnen, sie bildet ein röthliches, geruchloses, amorphes Pulver, in Wasser und Alkohol leicht löslich, wird durch Eisensalze grün, auf Ammoniakzusatz kirschroth gefärbt; durch Alkalien wird die Lösung an der Luft sehr bald gebräunt; mit Zinnchlorid giebt die Lösung einen schön gelben Niederschlag. Durch Digestion mit Schwefelsäure oder Salzsäure bildet sich das *Ledixanthin*, $C_{14}H_6O_6$, ein rothgelber, amorpher Körper, der in Wasser unlöslich, in Alkohol und Alkalien leicht löslich ist und bei trockner Destillation Brenzcatechin giebt.

An die Gerbsäuren schliesst sich eine ihnen nahe verwandte Gruppe von Säuren an, welche theils aus den oben beschriebenen Gerbsäuren direct dargestellt werden können oder die den Gerbsäuren isomer sich ihnen ähnlich verhalten, ohne ihnen doch unmittelbar beigezählt werden zu können. Zu den letztern gehören z. B. Ipecacuanhasäure, $C_{14}H_8O_6 . HO$ und Rubichlorsäure, $C_{14}H_8O_9$. Ferner gehören hierher Gallussäure, $C_{14}H_6O_{10}$ und Chinasäure, $C_{14}H_{10}O_{10}$ und endlich Chinovasäure $= C_{12}H_9O_3$ und Rutinsäure $= C_{12}H_8O_8$.

Ipecacuanhasäure. $C_{14}H_8O_6 . HO$.

Das alkoholische Extract der Cephaëlis Ipecacuanha wird mit zweibasisch essigsaurem Bleioxyd gefällt, der Niederschlag mit Spiritus ausgewaschen und dann in verdünnter Essigsäure gelöst (phosphorsaures Bleioxyd bleibt ungelöst); diese Lösung wird wieder mit basisch essigsaurem Bleioxyd versetzt und der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegt.

Diese Säure bildet eine amorphe, sehr hygroskopische, röthlichbraune Masse, von sehr bitterm Geschmacke, löslich in Aether, leichter in Wasser und Alkohol; die Lösungen werden nicht durch neutrales, wohl aber basisch essigsaures Bleioxyd gefällt; der Niederschlag zieht an der Luft Sauerstoff an und färbt sich dunkler; Eisenoxydsalze werden grünschwarz gefällt, Silber- und Quecksilbersalze reducirt; beim Erhitzen verkohlt diese Säure. Ihre Alkalisalze zersetzen sich an der Luft unter Sauerstoffabsorption.

Rubichlorsäure. $C_{14}H_8O_8$.

Diese Säure findet sich in geringer Menge im *Krapp* so wie auch in *Asperula odorata*; sie ist amorph, farblos, von fadem Geschmack, ohne Geruch, in Wasser und Alkohol löslich, nicht in Aether; mit Alkalien wird sie gelb, auf Zusatz einer Säure wieder farblos; weder von neutralem noch essigsaurem Bleioxyd wird sie gefällt, wohl aber auf Zusatz von Ammoniak zu diesen Salzen. Beim Erwärmen mit Salzsäure wird die Lösung dieser Säure erst blau, dann grün, und setzt beim Stehen ein dunkelgrünes, in Alkalien mit blutrother Farbe lösliches Pulver ab, Chlorrubin, $C_{12}H_6O_5$. Dasselbe entsteht aus der Rubichlorsäure neben Ameisensäure, denn $C_{14}H_8O_9 - C_2HO_3 . HO = C_{12}H_6O_5$.

Gallussäure. $C_{14}H_6O_{10}$.

Diese Säure findet sich zum Theil schon fertig gebildet vor in gerbstoffhaltigen Pflanzentheilen, die dem Luftzutritt ausgesetzt werden; ein wässriger Galläpfelauszug wird mehrere Monate der Luft ausgesetzt, der sich bildende Schimmel von Zeit zu Zeit entfernt, die Gallussäure, welche sich unrein als graue Masse ausgeschieden hat, wird durch Thierkohle gereinigt.

Sie krystallisirt in seidenglänzenden geraden rhombischen Prismen mit 1 At. Wasser, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether, röthet Lakmus stark, giebt mit Eisenoxydsalzen einen dunkelblauen Niederschlag, der sich in vielem Wasser wieder auflöst, liefert mit der Haut kein Leder; die gallussauren Salze zersetzen sich an der Luft sehr schnell und bilden braune Massen. Diese Säure ist nach Liebig zweibasisch $= C_7HO_3 + 2\,HO + Aq$.

Eine Lösung reiner Gallussäure schimmelt an der Luft sehr bald und setzt Humussäure ab. Bis 115° erhitzt, verwandelt sie sich unter Abgabe von 1 At. Kohlensäure in ein krystallinisches Sublimat; *Pyrogallussäure*, $C_6H_3O_3$, bei 250° verliert sie noch 1 At. Wasser und hinterlässt eine schwarze kohlige Masse, *Metagallussäure* oder *Gallhuminsäure*, $C_{12}H_3O_3 . HO$. Wird 1 Th. Gallussäure mit 5 Th. concentrirter Schwefelsäure allmählich auf 110° erhitzt, so bildet sich *Rothgallussäure*, *Ac. rufigallicum*, $C_7H_2O_4$; sie ist krystallisirbar, kermesbraun, fast unlöslich in Wasser, färbt mit Alaun oder Eisensalzen Zeuge roth oder violett. *Blau-*

gallussäure, *Gallerythronsäure*, *Ac. cyanogallicum*, entsteht durch Kochen von Gallussäure mit alkalischen Erden; im freien Zustande bildet sie mit Wasser rothe, mit Basen aber blaue Lösungen.

Ellagsäure, $C_{14}H_2O_7 + 2\,HO$, erzeugt sich neben der Gallussäure beim Schimmeln eines Galläpfelaufgusses; findet sich in den *Bezoaren von Coromandel;* sie bleibt beim Auflösen der Gallussäure zurück; man löst sie in Kali und fällt sie daraus durch eine Mineralsäure; sie ist schmutzig weiss, wenig löslich in Wasser, Alkohol und Aether; in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe auf, scheidet sich aber, wenn diese Wasser anzieht unverändert wieder ab und zwar in feinen, fast farblosen Prismen; mit Salpetersäure bildet sie eine blutrothe Flüssigkeit; von Kali wird sie mit safrangelber Farbe gelöst, die an der Luft rothgelb und blutroth wird; bei längerem Stehen bilden sich schwarze oder tiefbraune Krystalle des Kalisalzes der *Glaukomelansäure.*

Chinasäure. $C_{14}H_{10}O_{10} \cdot 2\,HO.$ $\bar{Ki}.$

Die Chinasäure, *Acidum kinicum*, ist vorzüglich in der Chinarinde gefunden worden; man bereitet sie durch Ausziehen der Chinarinde mit Wasser, Fällen mit Alkohol und Umkrystallisiren des chinasauren Kalks; letztrer wird dann durch Schwefelsäure zersetzt und die Flüssigkeit zur Krystallisation abgedampft.

Diese Säure krystallisirt in schiefen rhombischen Prismen, mit 4 At. Wasser, welche sie erst durch Schmelzen bei 155° verliert; sie ist geruchlos, schmeckt stark sauer, löst sich leicht in Wasser, auch in Alkohol, röthet Lakmus; beim Erhitzen schmilzt sie, zersetzt sich erst über 240°, entwickelt dann einen verbrennender Weinsäure ähnlichen Geruch und liefert Benzoësäure, Spiraeasäure, Phenylhydrat und einen neutralen, farblosen, krystallisirenden Körper; mit concentrirter Schwefelsäure gekocht färbt sie sich grasgrün; erhitzt man sie mit Braunstein gemengt, so liefert sie Wasser, Ameisensäure, ein gelbes krystallinisches und ein farbloses krystallinisches Sublimat, *Chinon*, $C_{12}H_4O_4$.

Die chinasauren Salze sind meist in Wasser löslich und zum Theil krystallisirbar; verbreiten bei der trocknen Destillation einen den verkohlenden weinsauren Salzen ähnlichen Geruch.

Das Chinon, früher *Chinoyl*, genannt, wird durch Erhitzen von *Chinasäure* mit Braunstein und Schwefelsäure oder durch bloses Erhitzen des weiter unten zu erwähnenden grünen Körpers erzeugt. Dasselbe bildet gelbe Krystallnadeln, schmilzt bei 100°, verwandelt sich bei höherer Temperatur in Dämpfe von stechendem Geruche, löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, und ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben.

Der farblose krystallinische Körper, *farbloses Hydrochinon*, welcher sich bei der trocknen Destillation der Chinasäure erzeugt, $= C_{12}H_6O_4$, bildet sechsseitige Prismen, ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, reducirt alle leicht

desoxydirbaren Körper; eine Lösung von Eisenchlorid wird dadurch schwarzroth und scheidet prachtvoll grüne, metallglänzende Krystallnadeln ab, welche in Alkohol sich mit rother Farbe lösen, aber daraus wieder in grünen Prismen anschiessen; diese grünen Krystalle, *grünes Hydrochinon*, $= O_{12}H_5O_4$, zerfallen beim Erhitzen in Chinon und den farblosen, krystallisirbaren Stoff ($2 C_{12}H_5O_4 = C_{12}H_4O_4 + C_{12}H_6O_4$). Durch desoxydirende Stoffe, z. B. schweflige Säure, Zinnchlorür, wird der grüne Körper in den farblosen verwandelt. Das Chinon lässt sich durch schweflige Säure, Zinnchlorür, Eisenvitriol, Zink und Salzsäure, je nach der Menge dieser Stoffe, in das grüne oder in das farblose Hydrochinon verwandeln ($C_{12}H_4O_4 + 2 HO + 2 SO_2 = 2 SO_3 + C_{12}H_6O_4$). Farbloses Hydrochinon geht mit essigsaurem Bleioxyd eine krystallisirbare Verbindung ein ($2 PbO . \bar{A}c + C_{12}H_6O_4 + 3 HO$); schiefe rhombische Prismen, in heissem Wasser leicht und zwar ohne Zersetzung löslich, verliert bei 100⁰ alles Krystallwasser.

Mit Schwefel und Schwefelwasserstoff geht das Hydrochinon mehrere Verbindungen ein: *Braunes Sulphhydrochinon*, $C_{12}H_5O_4S_2$, entsteht aus Chinon und Schwefelwasserstoff unter gleichzeitiger Bildung von grünem Hydrochinon ($2 C_{12}H_4O_4 + 2 HS = C_{12}H_5O_4S_2 + C_{12}H_5O_4$). *Gelbes Sulphhydrochinon*, $C_{12}H_6O_4S$, krystallinisch gelb, schmilzt unter 100^0; wird aus Chinon mit überschüssigem Schwefelwasserstoff erhalten. *Hydrochinonsulphhydrat, rhomboëdrisches*, $3 C_{12}H_6O_4 + 2 HS$, durchsichtige, farblose Krystalle, luftbeständig, mit Wasser befeuchtet entwickelt es Schwefelwasserstoff; *prismatisches*, $2 C_{12}H_6O_4 + HS$, lange, farblose Prismen.

Wird Chinasäure mit einem Chlorentwicklungsgemisch der trocknen Destillation unterworfen, so bildet sich neben Ameisensäure und einem öligen Körper ein gelbes krystallinisches Sublimat, welches ein Gemenge von 4 Körpern ist, in welchem 1, 2, 3 oder alle Wasserstoffatome durch Chloraequivalente ersetzt sind: *Chlorchinon*, $C_{12}H_3ClO_4$, lange, gelbe, bei 100^0 schmelzende Nadeln, bildet mit schwefliger Säure und Wasser *Chlorhydrochinon*, von dem es eine braune und eine farblose Verbindung giebt. *Bichlorchinon*, $C_{12}H_2Cl_2O_4$, lebhaft citronengelbe Krystalle; von schwefliger Säure und Wasser wird es in *farbloses Bichlorhydrochinon*, $C_{12}H_4Cl_2O_4$ verwandelt; letzteres wird durch Eisenchlorid in *violettes Bichlorhydrochinon*, $C_{12}H_3Cl_2O_4$, dunkelviolette oder schwarzgrüne Nadeln, verwandelt. *Gelbes Bichlorhydrochinon*, $C_{12}H_3N_2O_4$, entsteht durch Trocknen des vorigen über Schwefelsäure. *Trichlorchinon*, $C_{12}HCl_3O_4$, grosse, goldgelbe, bei 160^0 schmelzende Blätter. Durch schweflige Säure wird es in farbloses oder in gelbes *Trichlorhydrochinon*, $C_{12}H_3Cl_3O_4$, verwandelt; beide Modificationen sind krystallisirbar. Die vierte Verbindung, wo aller Wasserstoff durch Chlor ersetzt wird, ist identisch mit dem *Chloranil*, $C_{12}Cl_4O_4$; dessen Verhalten zu schwefliger Säure weist es als Glied der Chinongruppe aus; denn es bilbet sich damit *Chlorhydranil*, $C_{12}H_2Cl_4O_4$, perlmutterglänzende Blättchen.

Chinovasäure. $C_{12}H_9O_3$.

Diese Säure wird aus der sogenannten *China nova*, d. i. aus der Rinde von *China Piton* und *Esenbeckia febrifuga* durch Auskochen mit Kalkmilch, Fällen mit Salzsäure, Reinigen durch Thierkohle u. s. w. erhalten, oder dadurch, dass man nach Fällung der Rindenabkochung mit neutralem essigsaurem Bleioxyd das eine Drittel der filtrirten Flüssigkeit vollständig mit basisch essigsaurem Bleioxyd fällt und dann die andern

2 Drittel zusetzt; der Niederschlag besteht fast nur aus chinovasaurem Bleioxyd, aus welchem durch Zersetzung mittelst Schwefelwasserstoff die Säure leicht erhalten werden kann. Dieselbe entsteht aber auch aus der der *Chiococca racemosa* entlehnten Caïncasäure (s. oben S. 327) durch Kochen mit concentrirter Kalilauge oder verdünnten Mineralsäuren unter Abscheidung von Zucker; daher sie auch *Chiococcasäure* genannnt wurde; früher nahm man ihre Zusammensetzung $= C_{38}H_{29}O_9$ an. Die frisch gefällte flockig gallertartige Substanz wird in Alkohol mehrmals gelöst und durch Fällen mittelst Wasser gereinigt.

Getrocknet ist sie weiss, zu Pulver zerreiblich, feucht der Kieselgallerte ähnlich, von intensiv bitterem Geschmack, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Alkalien und alkalischen Erden; von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit rother Farbe aufgelöst; erhitzt schmilzt sie und stösst einen weihrauchartigen Geruch aus, verbrennt mit Flamme. Ihre Alkali- und Erdsalze sind löslich, aber nicht krystallisirbar. Bei der trocknen Destillation schwärzt sich die Säure und es geht ein saures, brenzlich riechendes, dünnflüssiges Destillat über, später ein schwerflüssiges, klares bernsteingelbes Liquidum, welches allmählich erstarrt. Die anfangs übergehende saure Flüssigkeit scheint hauptsächlich Aldehyd zu enthalten. Bei der Destillation mit Kalk bildet sich neben harzigen Zersetzungsproducten Metaceton.

Rutinsäure. $C_{12}H_8O_8$.

Dieselbe findet sich im Kraute von *Ruta graveolens* und in den Blüthenknospen von *Capparis spinosa;* sie bildet verfilzte kleine Nadeln von weisser Farbe mit einem Stich ins Schwefelgelbe; in kaltem Wasser unlöslich, in heissem nur wenig löslich, leicht in Alkohol, weniger leicht in Aether. In Alkalien löst sie sich mit gelber Farbe auf; die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid grün, die alkoholische durch essigsaures Bleioxyd chromgelb gefällt; die wässrige Lösung reducirt namentlich beim Erwärmen die Oxyde der edeln Metalle. In mässig verdünnten Säuren löst sie sich mit citronengelber Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit olivengrüner. Ueber 100° schmilzt sie und erstarrt zu einem spröden, durchsichtigen Harze, bei höherer Temperatur zersetzt sie sich.

c. Gepaarte Säuren unsicherer Constitution.

Weinsäure. $C_4H_2O_5 . HO. \bar{T}$.

Die Weinsäure, *Tartrylsäure*, *Acidum tartaricum*, findet sich vorzüglich in säuerlichen Fruchtsäften vor; man bereitet dieselbe, indem man den aus dem Weine in den Fässern sich absetzenden Weinstein

(doppeltweinsaures Kali) durch Kochen mit Wasser und Thon vom Extractivstoff und Farbstoff reinigt, alsdann das eine Atom Weinsäure mit kohlensaurem Kalk sättigt und das andere mittelst Chlorcalcium niederschlägt; den gefällten weinsauren Kalk zerlegt man durch Schwefelsäure und dampft die filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation ab.

Die Weinsäure krystallisirt in schiefen rhomboïdischen Prismen, ohne Farbe und Geruch, von scharf saurem Geschmack; sie ist luftbeständig, löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol, röthet Lakmus.

Durch vorsichtiges Schmelzen bei 180° bis 200° liefert die Weinsäure verschiedene Säuren: *Tartralsäure* = $4\ C_4H_2O_5 + 3\ HO$, *Tartrelsäure* = $2\ C_4H_2O_5 + HO$, und *wasserfreie Weinsäure;* alle drei Säuren sind amorph, syrupartig, ziehen an der Luft Wasser an, gehen mit Wasser wieder in gewöhnliche Weinsäure über; ihre Verbindungen mit Baryt und Kalk sind in Wasser löslich und scheinen sich ganz wie die 3 Phosphorsäuren zu einander zu verhalten.

Erhitzt man die Weinsäure längere Zeit bis über 190°, so destillirt *Brenzweinsäure*, $C_6H_3O_5$, über ($C_8H_4O_{10} - [HO + 2\ CO_2] = C_6H_3O_5$), lässt man dagegen die Temperatur über 220° steigen, so destillirt *Lipinsäure*, $C_5H_3O_3$ ($C_8H_4O_{10} - [HO + 3\ CO_2] = C_5H_3O_3$). Mit verdünnten, kaustischen Alkalien gekocht, bildet die Weinsäure essigsaures und sauerkleesaures Alkali; denn $C_8H_4O_{10} = C_4O_6 + C_4H_3O_3 + HO$.

Die Weinsäure, welche von Liebig als eine zweibasische Säure, = $C_8H_4O_{10} + 2\ HO$ angesehen wird, hat grosse Geneigtheit mit Basen saure Salze und Doppelsalze zu bilden; die meisten weinsauren Salze sind in Wasser auflöslich und krystallisirbar. Die in Wasser unlöslichen weinsauren Salze zeichnen sich dadurch aus, dass sie von Kalilauge oder Aetzammoniak vollkommen gelöst werden. Beim Erhitzen zersetzen sich alle Salze dieser Säure unter Abscheidung von Kohle und Entwicklung eines eigenthümlichen, dem gebrannten Zucker ähnlichen Geruchs.

Die Weinsäure verbindet sich auch mit Borsäure, arseniger Säure und Antimonoxyd.

Den Lösungen mehrerer Metalle zugesetzt, raubt die Weinsäure die Fähigkeit, durch Alkalien gefällt zu werden.

Salze.

Doppelt weinsaures Kali, $KO . HO . \overline{T}_2$, setzt sich bei der Gährung des Mostes allmählich ab, als *roher Weinstein*, *Tartarus crudus;* das durch Behandlung mit Thon, Kohle oder Eiweiss und öfteres

Umkrystallisiren entfärbte Salz, *Weinsteinrahm*, *Cremor tartari*, krystallisirt in kleinen vierseitigen Säulen, die zwischen den Zähnen knirschen und schwach säuerlich schmecken, luftbeständig sind, Lakmus röthen, in Alkohol unlöslich, wenig löslich in kaltem, etwas leichter in warmem Wasser sind.

Einfach weinsaures Kali, $KO . \bar{T}$, *Tartarus tartarisatus*, *Tartarus solubilis*, wird durch Neutralisation des vorigen Salzes mit kohlensaurem Kali erhalten; es krystallisirt mit ½ At. Wasser in farblosen vierseitigen Säulen, schmeckt salzig bitterlich, zieht an der Luft Feuchtigkeit an, löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol; aus seinen Lösungen wird durch Säuren doppelt weinsaures Kali ausgefällt.

Weinsaures Natron-Kali, $KO.NaO.\bar{T}_2 + 8HO$, *Seignettesalz*, *Tartarus natronatus*, *Salpolychrestum Seignette*, wird durch Neutralisation des gereinigten Weinsteins mit kohlensaurem Natron bereitet; es krystallisirt in grossen vier- und sechsseitigen Säulen, schmeckt salzig, ist luftbeständig, löst sich in Wasser, scheidet mit Säuren zusammengebracht Weinstein aus.

Weinsaures Natron-Kali mit weinsaurem Borsäure-Kali, $KO . NaO . \bar{T}_2 + 2 KO . BO_3 . \bar{T}_3$, *Tartarus boraxatus*, *Cremor tartari solubilis*, wird durch Auflösen von 1 Th. Borax und 4 Th. Weinstein in 20 Th. Wasser, Filtriren und Abdampfen bereitet; es bildet eine gummiartige, durchscheinende Masse, ist nicht krystallisirbar, zerfliesslich, schmeckt säuerlich salzig, löst sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol, röthet Lakmus.

Weinsaures Ammoniak-Kali, $KO . H_3N . \bar{T}_2 + 2HO$, *Tartarus ammoniatus*, wird durch Sättigen gereinigten Weinsteins mit Ammoniak und Abdampfen bereitet; es krystallisirt in rhombischen Prismen, schmeckt salzig, ist in Wasser leicht löslich, scheidet mit Säuren zusammengebracht Weinstein aus.

Weinsaures Eisenoxydul-Kali, $KO . FeO . \bar{T}_2$, *Tartarus martiatus*, wird durch Digestion von Eisenfeilspähnen mit Weinstein und Wasser erhalten; es ist ein weisses Pulver, löst sich schwer in Wasser; seine Lösung wird durch kein Alkali gefällt; an der Luft oxydirt es sich höher und wird schwarz.

Dieses Salz wird in den Officinen zu Kugeln geformt, daher der Name *Globuli martiales*.

Weinsaures Antimonoxyd-Kali, $KO . SbO_3 . \bar{T}_2 + HO$, *Brechweinstein*, *Tartarus emeticus s. stibiatus*, wird durch Kochen von Antimonoxyd mit Weinstein und Wasser bereitet. Es krystallisirt in farblosen Tetraëdern, die an der Luft weiss und undurchsichtig werden, ohne Wasser zu verlieren, schmeckt zusammenziehend metallisch, löst sich in 15 Th. kaltem und 2¾ Th. heissem Wasser, röthet Lakmus.

Eine Eigenthümlichkeit dieses Salzes ist, dass es bei + 190° nicht nur die 2 At. Krystallwasser, sondern ausserdem noch 2 At. Wasser verliert, so dass es dann aus $KO . C_4HO_4 + SbO_3 . C_4HO_4$ besteht; in Wasser verwandelt es sich aber wieder in das gewöhnliche Salz.

Man hat auch Verbindungen von arseniger Säure, sowie selbst von Arsensäure mit doppeltweinsaurem Kali dargestellt ($KO . \overline{T} + AsO_5 . \overline{T} + 5 HO$).

Traubensäure. $C_4H_2O_5 . 2 HO. \overline{U}.$

Die Traubensäure, *Acidum paratartaricum s. uvicum*, ist nur im Weinstein saurer Weine gefunden worden; um sie aus demselben zu bereiten, sättigt man diesen mit kohlensaurem Natron, und lässt aus der erhaltenen Flüssigkeit das weinsaure Natron-Kali herauskrystallisiren; das in Lösung gebliebene traubensaure Doppelsalz zerlegt man mittelst eines Kalk- oder Bleisalzes und scheidet daraus die Säure durch Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff.

Die Traubensäure krystallisirt in schiefen rhomboïdischen Prismen, die in der Wärme 1 At. Wasser verlieren; übrigens ist diese Säure der ihr isomeren Weinsäure sehr ähnlich, selbst rücksichtlich ihrer Salze, die meist mit einer gleichen Anzahl von Wasseratomen krystallisiren; die Krystallform und die Löslichkeit der Salze pflegt jedoch von der der weinsauren Salze verschieden zu sein. Die Traubensäure unterscheidet sich von der Weinsäure vorzüglich durch die leichte Löslichkeit und Krystallisationsunfähigkeit des Natron-Kalisalzes und durch die völlige Unlöslichkeit des Kalksalzes.

Setzt man nämlich zur Lösung traubensauren Kalks in verdünnter Salzsäure Aetzammoniak bis zur Neutralisation, so fällt das Salz sogleich als weisses Pulver nieder; verfährt man dagegen ebenso mit dem gleichen weinsauren Salze, so scheidet sich dieses erst nach einiger Zeit krystallinisch aus.

Die Traubensäure giebt wie die Weinsäure mit verschiedenen Basen Doppelsalze und wird von Liebig zu den zweibasischen Säuren gezählt $= C_8H_4O_{10} + 2 HO$.

Aepfelsäure. $C_4H_2O_4 . HO. \overline{M}.$

Die Aepfelsäure, *Acidum malicum*, findet sich in mehrern Vegetabilien an Basen gebunden vor und frei in vielen sauren Pflanzensäften.

Man bereitet sie am besten aus dem geklärten Safte der Vogelbeeren (Früchte von *Prunus aucuparia*) durch Fällen desselben mit essigsaurem oder kohlensaurem Bleioxyd; das Praecipitat wird *allmählich* in siedendes Wasser eingetragen und kochend filtrirt; aus der erkalteten Flüssigkeit setzen sich mattweisse, fettglänzende Schuppen von äpfelsaurem Bleioxyd ab; dieses zersetzt man durch Schwefelwasserstoff, stellt saures äpfelsaures Ammoniak dar und reinigt dasselbe durch wiederholte Krystallisation; man bindet darauf die Aepfelsäure wieder an Bleioxyd, zersetzt das Salz mit Schwefelwasserstoff und dampft die filtrirte Flüssigkeit vorsichtig ab.

Die Aepfelsäure krystallisirt in Körnchen oder blumenkohlartig gruppirten Blättchen, schmeckt stark sauer, ist geruchlos, zerfliesst in feuchter Luft, löst sich in Wasser und Alkohol, röthet Lakmus. Bemerkenswerth ist, dass diese Säure Rotationsvermögen für polarisirtes Licht besitzt, während die durch Destillation oder Zersetzung des künstlichen Asparagins mit salpetriger Säure erhaltene, solches nicht besitzt.

Bei raschem Erhitzen verkohlt die Aepfelsäure und giebt brenzliche Producte; wird sie vorsichtig bis 150° erwärmt, so bildet sich *Fumarsäure;* erhitzt man sie dagegen schnell auf 200°, so erzeugt sich *Maleïnsäure*.

Beide Säuren sind einander isomer $= C_4HO_3 (C_4HO_3 + HO = C_4H_2O_4)$, im krystallisirten Zustande der Aepfelsäure isomer. Die *Fumarsäure* ist nach Liebig einbasisch $= C_4HO_3 + HO$, die *Maleïnsäure* zweibasisch $= C_8H_2O_6 + 2\,HO$, und die *Aconitsäure* dreibasisch $= C_{12}H_3O_9 + 3\,HO$.

Die *Fumarsäure*, $C_4HO_3 . HO$, welche sich auch in *Fumaria officinalis, Glaucium luteum* und *Cetraria islandica,* sowie auch in den meisten Schwämmen oder Pilzen (daher *Boletsäure*) bereits gebildet vorfindet, bildet breite, rhombische oder sechsseitige Blättchen, löst sich in 200 Th. Wasser, von rein saurem Geschmacke, schmilzt schwer, sublimirt bei + 200° und geht dabei in Maleïnsäure über; sie fällt Barytwasser nicht; mit Bleisalzen entsteht ein weisser, voluminöser Niederschlag, mit Silbersalzen geben die fumarsauren Salze weisse, amorphe Niederschläge, in Weingeist und Aether löslich, wird selbst durch Kochen nicht von Salpetersäure, doppeltchromsaurem Kali, Platinchlorid oder feuchtem Bleihyperoxyd zersetzt, durch concentrirte Schwefelsäure nicht in der Kälte, giebt keine sauren Salze.

Fumaramid, $H_2N . C_4HO_2$, aus dem fumarsaurem Aethyloxyd durch Ammoniak erhalten, weisse, glänzende Schuppen, unlöslich in kaltem, löslich in heissem Wasser.

Maleïnsäure, $C_8H_2O_6 . 2\,HO$, krystallisirt in schiefen rhombischen Säulen, löst sich in allen Verhältnissen in Wasser, sauer, hintennach unangenehm schmekkend, schmilzt bei + 130° und verwandelt sich bei + 160° in Fumarsäure; Barytwasser fällt sie weiss, der Niederschlag verwandelt sich bald in glänzende Blättchen; mit essigsaurem Bleioxyd entsteht ein weisser Niederschlag, der sich bald in glimmerartige Blättchen verwandelt; maleïnsaures Ammoniak giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag, der sich allmählich in farblose Krystalle verwandelt; sie giebt saure Salze.

Lässt man nicht völlig gereinigten äpfelsauren Kalk längere Zeit mit Wasser an der Luft stehen oder versetzt man die Lösung von äpfelsaurem Kalk mit etwas Bierhefe oder altem Käse, so entwickelt sich ein Gährungsprocess, durch den die Aepfelsäure in *Bernsteinsäure*, Essigsäure und Kohlensäure ($6\,C_4H_2O_4 + 3\,HO = 4\,CO_2 + C_4H_3O_3 + 4\,C_4H_3O_4$) umgewandelt wird; steigert man aber die Temperatur und verwendet grössere Mengen Käse oder Hefe, so entwickelt sich viel Wasserstoffgas und es wird neben Kohlensäure nur Buttersäure gebildet ($4\,C_4H_2O_4 + 4\,HO = 4\,H + 8\,CO_2 + C_8H_7O_3\,.\,HO$).

Die Aepfelsäure bildet mit Alkalien neutrale und saure Salze, so wie mit 2 Basen auch leicht Doppelsalze, daher sie auch von Liebig zu den zweibasischen Säuren($= C_8H_4O_8 + 2\,HO$) gerechnet wird. Die äpfelsauren Salze sind meist in Wasser löslich, verkohlen beim Erhitzen.

Von andern ähnlichen organischen Säuren unterscheidet sich die Aepfelsäure durch die Löslichkeit ihres Kalksalzes in kaltem und heissem Wasser, ferner durch die leichte Schmelzbarkeit ihres Bleisalzes in warmem Wasser und dessen Löslichkeit in kochendem, und endlich durch ihr Verhalten gegen kohlensaure Salze, von welchen sie nie so gesättigt werden kann, dass sie nicht mehr sauer reagirte. Die Lösungen edler Metalle werden durch Kochen mit Aepfelsäure reducirt.

Amid der Aepfelsäure, *Asparagin*, $C_8H_7N_2O_5\,.\,HO$ oder $H_4N_2\,.\,C_8H_4O_6$, findet sich in den Keimen vom Spargel, in der Althaewurzel, Runkelrübe, Kartoffel, in der *Paris quadrifolia*, besonders aber in grosser Menge in Wicken, welche im Dunkeln gekeimt haben; man gewinnt es aus letzteren, wenn man deren Saft zur Entfernung des Eiweisses zum Sieden erhitzt und die filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation eindampft; durch Umkrystallisiren wird es leicht gereinigt.

Es krystallisirt in farblosen vierseitigen Säulen, ist von ekelerregendem Geschmack, leicht in Wasser und Weingeist löslich, nicht in Aether und absolutem Alkohol; aus essigsaurem Kupferoxyd vermag es die Säure zu verdrängen und Kupferoxyd-Asparagin ($CuO\,.\,C_8H_7N_2O_5$) zu bilden; durch Kochen mit starken Säuren giebt es die oben erwähnte Asparaginsäure; durch salpetrige Säure giebt es, wie alle Amide, Stickstoff aus und liefert Aepfelsäure; bei Gegenwart von Wickensaft geht es leicht in Gährung über und bildet unter Aufnahme von 4 Aeq. Wasserstoff und 2 Aeq. Sauerstoff bernsteinsaures Ammoniak nach folgender Formel: $C_8H_8N_2O_6 + 4\,H + 2\,O = 2\,(H_4NO\,.\,C_4H_2O_3)$; beim Schmelzen mit Kalihydrat geht es unter Wasserstoffentwicklung in Ammoniak, Essigsäure und Aepfelsäure über; bei der trocknen Destillation wird das Asparagin zersetzt.

Citronensäure. $C_{12}H_5O_{11} . 3\ HO.\ \bar{Ci}.$

Die Citronensäure, *Acidum citricum*, findet sich in den Säften vieler sauren Früchte grösstentheils frei vor; man bereitet sie durch Klären des ausgepressten Saftes mit Eiweiss, Sättigen mit Kreide und Zerlegen des citronensauren Kalks mit Schwefelsäure.

Diese Säure krystallisirt in farblosen, geraden rhombischen Prismen, welche, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur sich ausgeschieden haben, $1^1/_3$ At. Wasser enthalten (nach Liebig $C_{12}H_5O_{11} + 5\ HO$); aus einer bei 100^0 gesättigten Lösung ausgeschiedene Krystalle enthalten nur 1 At. Wasser (nach Liebig $C_{12}H_5O_{11} + 4\ HO$); in einer bei 100^0 getrockneten Citronensäure sind noch $^2/_3$ At. Wasser enthalten (nach Liebig $C_{12}H_5O_{11} + 3\ HO$). Die Citronensäure ist geruchlos, schmeckt stark sauer, löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol, röthet Lakmus.

Schmilzt man Citronensäure so lange, bis sie sich zu zersetzen anfängt, oder kocht man ein trocknes citronensaures Salz mit einer Lösung von Salzsäure in Alkohol, so bildet sich *Aconitsäure*, *Equisetsäure*, C_4HO_3, ($C_4H_2O_4 - HO = C_4HO_3$) (siehe weiter unten). Unterwirft man Citronensäure der trocknen Destillation, so zerfällt sie unter Entwicklung von Wasser, Kohlenoxyd, Kohlensäure und Aceton zunächst in *Aconitsäure*; diese liefert aber bei fernerm Erhitzen zwei flüchtige, ölartige, beim Erkalten in der Vorlage erstarrende Producte, nämlich die *Itaconsäure* und *Citraconsäure*.

Mit Basen bildet die Citronensäure neutrale und basische Salze; dieselben sind, ausser den Alkalien, in Wasser unlöslich; alle verkohlen beim Erhitzen.

Nach Liebig ist die Citronensäure eine dreibasische Säure $= C_{12}H_5O_{11} + 3\ HO$.

Charakteristisch für diese Säure ist das Verhalten ihres Kalksalzes; vermischt man nämlich die Lösung eines neutralen citronensauren Salzes mit Chlorcalcium, so trübt sich die Flüssigkeit nicht eher, als bis sie auf 100^0 erhitzt worden ist. Das Kalksalz ebensowohl als die freie Säure geht namentlich, wenn ihre Lösungen mit Bierhefe versetzt sind, in Gährung über und zerfällt dabei unter Kohlensäure- und Wasserstoffentwicklung in Essigsäure und Buttersäure, $4\ (C_{12}H_5O_{11} . 3\ HO) + 4\ HO = 3\ (C_4H_3O_3 . HO) + 2\ (C_8H_7O_3 . HO) + 20\ CO_2 + 8\ H$.

Aconitsäure oder Equisetsäure, $C_4H_2O_3 . HO$, findet sich sowohl in den meisten Species von *Aconitum* als von *Equisetum*, bildet sich aber, wie eben erwähnt, auch aus der Citronensäure durch Erhitzen oder durch Kochen eines citronensauren Salzes mit Salzsäure und Alkohol. Sie bildet meist keine deutlichen Krystalle, sondern nur warzenförmige Körner, farb- und geruchlos, von rein saurem Geschmack, in Wasser, Alkohol und Aether löslich, bei 140^0 schmilzt

sie, bei 160⁰ wird sie vollständig zersetzt. Mit Basen bildet sie saure und neutrale Salze, mit essigsaurem Bleioxyd geben dieselben Niederschläge, welche beim Kochen sich nicht auflösen und krystallinisch werden; aconitsaures Silberoxyd wird beim Kochen mit Wasser reducirt.

Itaconsäure, *Brenzcitronensäure, Brenzaconitsäure*, $C_5H_2O_3.HO$, bildet sich, wie erwähnt, ebensowohl bei der trocknen Destillation der Citronensäure, als der Aconitsäure; das ölige beim Erkalten erstarrende Destillat wird in der sechsfachen Menge Wasser gelöst; bei langsamem Verdunsten krystallisirt die Itaconsäure heraus, während die Citraconsäure in der Mutterlauge bleibt. Sie krystallisirt in Oktaëdern mit rhombischer Basis, geruchlos, von stark saurem Geschmacke, löst sich leicht in kaltem, leichter in heissem Wasser, ziemlich leicht in Spiritus, auch etwas in Aether. Bei 160⁰ schmilzt sie und kann bei weiterem vorsichtigen Erhitzen unzersetzt sublimirt werden; bei schnellem Erhitzen verwandelt sie sich in Citraconsäure. Ihre Salze sind meist auflöslich, durch Eisenoxydsalze werden ihre Lösungen gleich denen der aconitsauren *roth gefärbt*.

Citraconsäure, $C_5H_2O_3.HO$ (isomer der vorhergehenden Säure); die Bildung und Darstellung der Citraconsäure ist aus dem Vorhergehenden zu ersehen; in geringer Menge entsteht sie aber auch bei der trocknen Destillation der Milchsäure. Die wasserfreie Säure ist ölartig, dünnflüssig, schwach gelblich gefärbt, von empyreumatischem Geruche und scharf saurem und herbem Geschmacke, verdunstet schon bei 90⁰, destillirt unverändert bei 212⁰; spec. Gew. bei 14⁰ = 1,247. Mit Wasser bildet sie ein krystallinisches Hydrat, welches bei 80⁰ schmilzt, in Wasser, Weingeist und Aether löslich. Die Salze sind meist auflöslich.

Mesaconsäure, $C_{10}H_4O_6.2HO$, entsteht aus der Citraconsäure durch Behandlung mit Salpetersäure von 1,47 spec. Gew.; sie bildet eine porzellanartige Masse von herbsaurem Geschmacke, in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heissem Wasser und in Alkohol, schmilzt bei 208⁰ und sublimirt wenige Grade über dieser Temperatur, erstarrt beim Erkalten krystallinisch, röthet Lakmus stark, giebt mit Silberoxyd ein weisses, krystallinisches Salz, welches sich gleich dem itaconsauren Silberoxyd beim Erhitzen wurmförmig ausdehnt; die meisten ihrer Salze sind löslich und krystallisirbar.

Mekonsäure. $C_{14}H_4O_{14}.\bar{M}e$.

Die Mekonsäure, Mohnsäure, findet sich nur im Opium; man erhält sie daraus, wenn man das wässrige Extract desselben mit kohlensaurem Kalk und Chlorcalcium versetzt, den Niederschlag, welcher aus schwefelsaurem und mekonsaurem Kalk besteht, mit warmem Wasser übergiesst, und so lange Salzsäure zusetzt, bis sich der mekonsaure Kalk aufgelöst hat; der aus dieser Lösung beim Erkalten krystallisirende saure mekonsaure Kalk wird wieder in warmer verdünnter Salzsäure gelöst, worauf sich beim Erkalten die reine Säure krystallinisch ausscheidet.

Die Mekonsäure bildet weisse perlmutterglänzende Schuppen oder Nadeln, deren Grundform ein gerades rhombisches Prisma ist und die 1½ At. Wasser enthalten; sie ist luftbeständig, löst sich schwer in kaltem,

leichter in heissem Wasser, leicht auch in Alkohol, röthet Lakmus und färbt Eisenoxydsalze ohne Fällung blutroth.

Kocht man eine Mekonsäurelösung mit etwas Salzsäure oder erhitzt man getrocknete Mekonsäure bis 170⁰, so bildet sich Kohlensäure, Wasser und *Komensäure* ($C_{14}H_4O_{14} - 2\ CO_2 =$) $C_{12}H_2O_8 + 2\ HO$; sie ist krystallisirbar, in Wasser löslich, röthet Lakmus und färbt Eisenoxydsalze blutroth.

Bei der trocknen Destillation der Mekonsäure sowohl als der Komensäure erzeugt sich die *Pyromekonsäure* ($C_{14}H_4O_{14} - 4\ CO_2 =$) $C_{10}H_3O_5 + HO$; sie krystallisirt meist in rhombischen Blättchen, schmilzt bei 120⁰, lässt sich ohne Zersetzung sublimiren, ist in Wasser und Alkohol löslich, reducirt Goldlösung, färbt Eisenoxydsalze roth.

Die Mekonsäure bildet mit Basen saure und neutrale, so wie auch basische Salze; nach Liebig ist sie eine dreibasische Säure $= C_{14}HO_{10} + 3\ HO$. Diese Salze sind gröstentheils löslich, zersetzen sich beim Erhitzen für sich und mit Säuren.

Chelidonsäure. $C_{14}H_2O_{10} . 3\ HO$. $\overline{Ch}$.

Diese Säure findet sich zugleich mit Aepfelsäure im Kraute von *Chelidonium majus* an zwei Pflanzenbasen und Kalk gebunden.

Der frisch ausgepresste und geklärte Saft der Pflanze wird mit verdünnter Salpetersäure angesäuert und mit salpetersaurem Bleioxyd gefällt; der Niederschlag ist chelidonsaures Bleioxyd und Kalk; die durch Schwefelwasserstoff hieraus frei gemachte Säure wird mit Kreide gesättigt und das Kalksalz krystallisirt; das gereinigte Kalksalz wird durch kohlensaures Ammoniak zerlegt und aus der concentrirten Lösung des Ammoniaksalzes durch Salzsäure die Chelidonsäure abgeschieden.

Sie krystallisirt mit 3 At. Wasser in seidenglänzenden, farblosen Nadeln, verwittert an der Luft und verliert 2 At. Wasser; aus heissen Lösungen krystallisirt sie bei schnellem Abkühlen mit 2 At. Wasser; sie löst sich in kaltem Wasser, leichter in heissem, auch in Alkohol, röthet Lakmus; bei Luftzutritt erhitzt, verbrennt sie mit einer schwachen Verpuffung; mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, giebt sie eine purpurrothe Lösung; gleich der Mekonsäure zerfällt sie beim Erhitzen über 200⁰ in andere Säuren. Mit Kalkwasser giebt sie in der Kälte keinen Niederschlag, wohl aber beim Erhitzen. Auch in ihrem Verhältniss zu Basen ist sie der Mekonsäure sehr ähnlich; sie bildet mit denselben zwei- und dreibasische Salze; die erstern sind wie bei der Mekonsäure weiss, die letzteren gelb.

Schleimsäure. $C_{12}H_8O_{14} . 2\ HO$.

Die Schleimsäure, *Milchzuckersäure*, entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Milchzucker oder Gummi.

Bei diesem Processe bilden sich aus 100 Th. Milchzucker nur 33 bis 36 Th. Schleimsäure, ausserdem aber immer etwas Oxalsäure und viel Kohlensäure; sehr verdünnte Salpetersäure erzeugt aus Milchzucker fast nur Oxalsäure.

Man erhält die Schleimsäure rein durch Digestion von 1 Th. Milchzucker mit 4 Th. des ersten Hydrats der Salpetersäure und 1 Th. Wasser; sie bildet ein blendend weisses, krystallinisches Pulver, von schwach säuerlichem Geschmack, löst sich nur wenig in kochendem Wasser, nicht in Alkohol; zersetzt sich beim Erhitzen und liefert *Brenzschleimsäure*, $C_{10}H_3O_5$ ($C_{12}H_8O_{14} = 2\ CO_2 + 5\ HO + C_{10}H_3O_5$).

Ihre Salze sind unlöslich in Wasser ausser den Alkalisalzen. Mit Aethyloxyd bildet sie einen Aether.

Amid der Schleimsäure, *Mucamid*, $H_2N . C_6H_4O_6$, aus Schleimsäureaether und Ammoniak gewonnen, ist eine glänzend weisse, mikroskopische Nadeln bildende Substanz, ohne Geruch und Geschmack, in Wasser leicht löslich, nicht in Alkohol und Aether; mit Wasser auf 140° erhitzt, verwandelt es sich in schleimsaures Ammoniak; bei der trocknen Destillation wird es zersetzt.

Zuckersäure. $C_6H_4O_7 . HO$.

Die Zuckersäure, *Pseudoäpfelsäure*, *Hydroxalsäure*, entsteht durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Rohr- oder Traubenzucker; man bereitet sie durch Erhitzen von 1 Th. Zucker, 2 Th. Salpetersäure und 10 Th. Wasser; die mit Kalk gesättigte Flüssigkeit wird mit Bleizucker versetzt und das gefällte Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zerlegt; besser noch durch Zerlegung des Kadmiumsalzes mittelst Schwefelwasserstoff.

Sie bildet im concentrirten Zustande eine syrupdicke Flüssigkeit, die zu einer spröden, gummiartigen Masse eingetrocknet werden kann; sie schmeckt und reagirt sauer, lässt sich mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnisse mischen, löst Zink und Eisen unter Wasserstoffentwicklung auf, schlägt Baryt- und Silbersalze nicht nieder, zersetzt sich beim Erhitzen, liefert mit Salpetersäure digerirt Kohlensäure und Sauerkleesäure; mit Kalihydrat geschmolzen, zerfällt sie in Essigsäure und Oxalsäure; mit Schwefelsäure liefert sie ausser diesen beiden Säuren auch Buttersäure, schimmelt in wässriger Lösung leicht.

Ihre Salze sind meist in Wasser löslich; diese Säure kann mehr als ein Atom Basis sättigen.

Chrysophansäure. $C_{10}H_4O_3$.

Die Säure wird aus *Parmelia parietina* mit kalihaltigem Alkohol ausgezogen, durch Essigsäure gefällt und in Alkohol umkrystallisirt; sie findet sich wahr-

scheinlich auch in dem Rhabarber; goldglänzende Krystalle, zum Theil sublimirbar, in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether gelbe Lösungen gebend; ihre Alkalisalze sind roth, in Alkohol löslicher als in Wasser. Durch concentrirte Salpetersäure wird sie in einen rothen Körper verwandelt, der sich in Ammoniak mit violetter Farbe auflöst.

Lecanorsäure. $C_{18}H_8O_8$.

Die Säure, isomer der Catechugerbsäure, kommt in den Flechtengattungen *Lecanora, Variolaria, Parmelia* und ähnlichen vor; zieht man diese Flechten mit ammoniakhaltigem Spiritus aus, verdünnt das Filtrat mit $1/_3$ Wasser, so fällt auf Zusatz von Essigsäure die *Lecanorsäure* nieder; der mit Wasser abgewaschene Niederschlag wird aus siedendem, wasserfreiem Alkohol krystallisirt; weisse, sternförmig gruppirte Nadeln, giebt ebensowohl bei der trocknen Destillation, als beim Kochen mit Alkalien Orcin ($C_{18}H_8O_8 + 3\,HO = 2\,CO_2 + C_{16}H_{11}O_7$).

Usninsäure. $C_{38}H_{17}O_{14}$.

Diese Säure findet sich in verschiedenen Flechten der Gattungen *Usnea, Evernia, Cladonia* und *Lecanora;* wird das aetherische Extract dieser Flechten mit warmem Alkohol versetzt, so scheidet sich die Säure in schwefelgelben Prismen ab, die beim Reiben stark elektrisch werden, bei + 200° schmelzen, etwas darüber sich aber zersetzen unter Entwicklung stechend riechender Dämpfe; in Wasser und Alkohol unlöslich, in Aether, fetten und flüchtigen Oelen löslich; von Chlor und Schwefelsäure wird sie nicht zerstört. Mit Basen bildet sie farblose Salze. In Verbindung mit Basen zersetzt sie sich bei Luftzutritt.

Gyrophorsäure. $C_{36}H_{48}O_{15}$.

Diese Säure ist in *Gyrophora pustulata* und in *Lecanora tartarea* gefunden worden; diese Flechten werden mit Kalkwasser extrahirt, die Lösung durch Salzsäure gefällt, der getrocknete Niederschlag durch schwachen Weingeist von einem grünen, harzigen Stoffe befreit und der Rückstand in heissem Alkohol umkrystallisirt; sie bildet kleine Krystalle ohne Farbe, Geruch und Geschmack, unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol und Aether; beim Kochen mit Alkalien zerfällt sie in Kohlensäure und Orcin, färbt sich mit Chlorkalklösung roth, bildet mit Baryt ein lösliches Salz; beim Stehen an der Luft mit Ammoniak verwandelt sie sich in einen rothen Körper.

Filixsäure. $C_{26}H_{15}O_9 . HO$.

Dieselbe findet sich im Auszuge der Wurzel von *Aspidium filix mas* und wird aus derselben durch Extraction mit Aether gewonnen. Frisch gefällt bildet sie ein weissgelbes, stark zusammenhängendes Pulver, bei langsamem Verdunsten aus Aether krystallisirt sie in rhombischen Blättchen. In Wasser und wässrigem Spiritus ist sie unlöslich, wohl aber in kochendem, absolutem Alkohol, sehr

leicht löslich in Aether, fetten Oelen und Schwefelkohlenstoff; sie schmilzt bei 161⁰ und erstarrt beim Erkalten zu einer amorphen, grünlichgelben durchsichtigen Masse, bei höherer Temperatur zersetzt sie sich; ihre aetherische Lösung röthet Lakmus; ihre Alkalisalze schäumen wie Seifenwasser; schon bei + 40⁰ wird in ihnen die Säure unter Sauerstoffabsorption zersetzt. Mit Chlorgas behandelt liefert sie die *Chlorfilixsäure*, $C_{26}H_{14}ClO_9 . HO$. Bei der Behandlung der Filixsäure mit vielem Alkali ohne Luftzutritt bildet sich neben Buttersäure *Filimelissinsäure*, $C_{24}H_{13}O_8$; tritt dagegen Sauerstoff hinzu, so entsteht *Filipelosinsäure*, $C_{24}H_{13}O_9$.

Erythrinsäure. $C_{34}H_{15}O_{11} . 4\,HO$.

Diese Säure findet sich in der *Roccella tinctoria*, deren Farbstoffe hauptsächlich aus ihr hervorgehen. Wird die Flechte einige Zeit mit Wasser gekocht, so scheidet das Filtrat eine weisse Substanz in Flocken und kleinen Krystallen aus; diese wird mit Weingeist ausgekocht, der beim Erkalten die Säure krystallinisch fallen lässt. Weisse, sternförmig gruppirte Nadeln ohne Geschmack, löslich in Alkohol und Aether und in 240 Th. kochendem Wasser; aus alkoholischer Lösung wird sie durch Wasser als Gallerte gefällt. Sie röthet Lakmus stark; durch längeres Kochen mit Alkohol wird sie in Erythrinsäureaether, *Pseudoerythrinsäure*, $C_4H_5O + C_{34}H_{18}O_{14}$, verwandelt, durch Kochen mit Wasser in *Pikroerythrinsäure* ($C_{32}H_{24}O_{20}$); bei der trocknen Destillation ebensowohl, als bei Digestion mit ätzenden Alkalien liefert sie *Orcin* ($C_{34}H_{19}O_{15} + 3\,HO - 2\,CO_2 = C_{32}H_{22}O_{14}$). Eine Lösung der Säure in Ammoniak wird an der Luft sehr bald dunkelroth. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung tiefpurpurroth.

Euxanthinsäure. $C_{40}H_{17}O_{21} . HO$.

Diese Säure ist nur in einem käuflichen Farbmaterial, dem *Purree oder Jaune indien*, gefunden worden, in dem sie an Talkerde gebunden ist; sie wird auch Purreesäure genannt.

Der in heissem Wasser unlösliche Rückstand des Purrees wird in verdünnter, heisser Salzsäure gelöst, beim Erkalten scheiden sich die Krystalle dieser Säure aus, die mit Alkohol umkrystallisirt wird und durch Umkrystallisiren ihres Ammoniaksalzes weiter gereinigt werden kann.

Seidenglänzende, fast strohgelbe Nadeln von anfangs süsslichem, später bitterlichem Geschmacke, in heissem Wasser leichter löslich als in kaltem, leicht in Alkohol und Aether, röthet Lakmus. Mit Alkalien giebt sie gelbe, schwer krystallisirbare Salze; durch Baryt-, Kalk-, Strontian- und Silbersalze wird die freie Säure nicht gefällt. Wird die schwefelsaure Talkerde mit Salmiak und euxanthinsaurem Ammoniak gemengt, so entsteht eine gelbe Trübung, und bald erstarrt die Flüssigkeit zu einer rothgelben Gallerte; in dieser erzeugen sich allmählich wawellitähnlich gruppirte, tiefgelbe Krystallnadeln. Diese Säure zersetzt sich seim Erhitzen und giebt ein nadelförmiges Sublimat, Euxanthon, $C_{13}H_4O_4$.

Karmufelinsäure. $C_{24}H_{20}O_{32}$.

Dieses ist eine Säure, welche durch Behandlung des wässrigen Auszugs der Gewürznelken mit Salpetersäure erhalten wird; weisse Krystallschuppen, unlös-

lich in Alkohol, Aether und kaltem Wasser, löslich in heissem Wasser und Alkalien; beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Verbreitung eines Geruchs nach verbranntem Zucker.

Pectin. $C_{64}H_{48}O_{64}$.

Die Pflanzengallerte oder Pectin findet sich im Safte von Birnen, Aepfeln und mehrern andern saftigen Früchten; man erhält es durch Auspressen solcher Früchte, Kochen des Saftes und Fällen der filtrirten Flüssigkeit mittelst Alkohol; durch Auspressen und wiederholtes Waschen mit Alkohol wird es gereinigt. Der anfangs durchsichtige, gallertartige Körper wird durch wiederholtes Auspressen undurchsichtig und holzfaserartig, leicht zerreiblich, in Wasser zu einer klaren Flüssigkeit löslich, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, wird durch Blei-, Baryt- und Kalksalze nicht gefällt, basisch essigsaures Bleioxyd giebt aber einen gallertartigen Niederschlag; überschüssiges Aetzkali oder Aetzkalk giebt eine durchsichtige Gallerte, liefert mit Salpetersäure Schleimsäure.

Dieses Pectin soll neuern Untersuchungen nach keineswegs als solches in den Pflanzen enthalten sein, sondern sich erst durch Einwirkung von Säuren auf einen Stoff, den man Pectose genannt hat, bilden.

Das Pectin ist zu mancherlei Umwandlungen geneigt, wie aus der Bildung folgender Stoffe hervorgeht.

Parapectin, $C_{64}H_{48}O_{64}$, entsteht aus dem Pectin durch bloses Kochen mit Wasser; dasselbe ist dem Pectin sehr ähnlich, wird aber durch neutrales, essigsaures Bleioxyd gefällt; es verliert bei 140° 2 At. Wasser.

Metapectin, $C_{64}H_{48}O_{64}$, wird durch Kochen des Parapectins mit verdünnten Säuren erhalten; es ist den beiden vorhergehenden Körpern ähnlich, unterscheidet sich aber von diesen dadurch, dass es Lakmus schwach röthet und durch Chlorbarium gefällt wird, verliert bei 140° ebenfalls 2 At. Wasser; alle diese 3 isomeren Körper sind in Wasser löslich.

Pectosinsäure, $C_{32}H_{21}O_{29} + 2\,HO$, soll entstehen durch Einwirkung einer der Diastase ähnlichen Substanz der Früchte, *Pectase*, auf den Mutterstoff des Pectins, die *Pectose;* sie ist gallertartig und unterscheidet sich von der folgenden Säure durch ihre Löslichkeit in siedendem Wasser. Durch Alkalien oder durch längere Einwirkung von Pectase verwandelt sie sich in

Pectinsäure, $C_{32}H_{20}O_{28} + 2\,HO$, ist gallertartig, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien, aus denen sie durch Säuren als freie Säure und durch Erd- und Metallsalze als Salz, in beider Gestalt aber gallertartig gefällt wird; auch sie giebt mit Salpetersäure keine Schleimsäure; kocht man sie mehrere Stunden mit Wasser, so verwandelt sie sich in

Parapectinsäure, $C_{24}H_{15}O_{21} + 2\,HO$; sie ist in Wasser leicht löslich und wird durch Baryt- und Kalksalze in Flocken gefällt. Kocht man diese Säure mehrere Tage lang mit Wasser, so verwandelt sie sich in

Metapectinsäure, $C_8H_5O_7 + ?\,HO$; sie ist in Wasser löslich, wird aber durch Baryt- und Kalksalze nicht gefällt.

Pyropectinsäure, $C_{14}H_9O_9$, bildet sich, wenn Pectin oder irgend eines seiner Derivate auf 200° erhitzt wird; es entsteht unter Austritt von Wasser und

Kohlensäure eine schwarze Substanz, die in Wasser unlöslich ist, mit Alkalien aber braune, amorphe Salze bildet. Aus Metapectinsäure entsteht sie nach folgender Gleichung: $2\ C_8H_5O_7 - (HO + 2\ CO_2) = C_{14}H_9O_9$.

Anacardsäure. $C_{44}H_{30}O_5 . 2\ HO$.

Diese Säure findet sich in den Früchten von *Anacardium occidentale* (westindische Elephantenlaus); das Aetherextract derselben wird mit Bleioxydhydrat digerirt, wodurch die Säure von dem Cardol getrennt wird; das Bleisalz zersetzt man durch Schwefelammonium und das Ammoniaksalz durch Schwefelsäure; die so praecipitirte Säure muss durch Auflösen in Alkohol u. s. w. noch gereinigt werden.

Sie ist weiss, krystallinisch, geruchlos, von gewürzhaftem Geschmacke, schmilzt bei 26°, zersetzt sich bei 200°, macht auf Papier Fettflecke, wird an der Luft schmierig und ranzig; bildet mit Basen theils krystallisirbare, theils amorphe Salze mit 2 At. Basis, von denen das eine oft Wasser ist.

Cardol, $C_{42}H_{31}O_4$, findet sich im Aetherextracte neben der beschriebenen Säure, ist ein gelbröthliches Oel, oxydirt sich leicht an der Luft und wird dunkler, fast geruchlos, spec. Gewicht = 0,978, in Alkohol und Aether löslich, nicht in Wasser, nicht flüchtig.

Roccellsäure. $C_{24}H_{22}O_5 . HO$.

Diese findet sich in *Roccella tinctoria*, deren alkoholischer Auszug mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung zu fällen ist; durch Salpetersäure wird daraus grün gefärbte Roccellsäure ausgeschieden, die durch Lösen in kochendem Alkohol und Behandeln mit Thierkohle gereinigt wird.

Weisse glänzende Nadeln, schmelzen beim Erwärmen und erstarren beim Erkalten krystallinisch, die alkoholische Lösung röthet Lakmus, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit leuchtender Flamme. Die Alkalisalze geben schäumende Lösungen

Lithofellinsäure. $C_{40}H_{36}O_7 . HO$.

Diese Säure hat man in den echten orientalischen Bezoaren gefunden; sie wird aus diesen durch Auflösen in siedendem Alkohol und Reinigen mit Thierkohle gewonnen.

Die Lithofellinsäure, welche stets 1 At. Wasser enthält, krystallisirt in Rinden, die aus kleinen, sechsseitigen, am Ende gerade abgestumpften Prismen bestehen, zerreiblich, schmilzt bei + 205° und erstarrt wieder krystallinisch, wenn sie nicht höher erhitzt worden ist; überstieg aber die Temperatur 205°, so erstarrt sie zu einer glasigen, idioelektrischen Masse; in letzterm Zustande schmilzt sie dann schon bei + 105 bis 116°; an der Luft erhitzt verflüchtigt sie sich in weissen, aromatisch riechenden Dämpfen; entzündet verbrennt sie mit leuchtender, rusender Flamme; durch trockne Destillation wird sie zersetzt; in Wasser unlöslich, in heissem

Alkohol von 99% leicht löslich, in Aether wenig; in Essigsäure wird sie leicht gelöst; in ätzenden und kohlensauren Alkalien löst sie sich leicht auf, wird aber durch einen Ueberschuss an Alkali oder Kochsalz, so wie durch Zusatz von Säuren, daraus als amorphes Coagulum gefällt.

Die durch Schmelzen leicht schmelzbar gewordene Säure geht durch Auflösen so wie durch blosses Befeuchten mit Alkohol in den schwer schmelzbaren, krystallinischen Zustand zurück.

Cholsäure. $C_{48}H_{39}O_9 . HO$.

Diesen Namen erhielt die Säure von Demarcay, Strecker hat sie neuerdings *Cholalsäure* genannt. Sie findet sich in zersetzter Galle und wird in derselben besonders durch Einwirkung von Alkalien gebildet. Als gepaarte Säure, verbunden mit gewissen stickstoffhaltigen Paarlingen, macht sie den Hauptbestandtheil der Galle aus. Man gewinnt sie am besten, wenn die harzigen Massen, welche durch Aether aus alkoholischer Gallenlösung gefällt worden sind, mit verdünnter Kalilauge 24 bis 36 Stunden lang gekocht werden, bis das amorph ausgeschiedene Kalisalz krystallinisch wird; aus dem in Wasser gelösten Salze wird durch Salzsäure die stickstofffreie Cholsäure abgeschieden, während in der Flüssigkeit neben Chlorkalium Leimzucker aufgelöst bleibt. Anstatt des Kalis kann auch Baryt angewendet werden. Die ausgeschiedene harzartige Säure wird beim Stehen und besonders auf Zusatz einiger Tropfen Aether fest und zerreiblich; die pulverisirte Säure wird dann mit Wasser ausgewaschen und in Alkohol umkrystallisirt, durch Aether wird sie vom Farbstoff gereinigt.

Die Cholsäure krystallisirt in Tetraëdern, seltner in Quadratoktaëdern; sie ist farblos, glänzend, spröd; die Krystalle verwittern an der Luft; sie schmeckt bitter mit einem schwach süssem Nachgeschmack, löst sich in 750 Th. kochendem und 4000 Th. kaltem Wasser, in Alkohol besonders in heissem ist sie sehr leicht löslich, in 27 Th. Aether. Die aus Aether krystallisirte Säure enthält 2 At. Wasser (rhombische Tafeln), die aus Alkohol krystallisirte (Tetraëder) 5 At. Wasser; die aus Alkohol durch Wasser in Nadeln ausgeschiedene Säure enthält 2 At. Wasser, die sie bei 100° beide verliert, während die tafelförmige bei dieser Temperatur nur 1 At. abgiebt. Sie röthet Lakmus.

Die cholsauren Salze sind von bitterem, ein wenig süsslichem Geschmacke und sämmtlich in Weingeist löslich. Kohlensaure Alkalien werden beim Erwärmen durch die Cholsäure zersetzt.

Cholsaures Kali, $KO . C_{48}H_{39}O_9$, scheidet sich aus alkoholischer Lösung und aus wässriger beim Abdampfen krystallinisch, beim freiwilligen Verdunsten aber firnissartig aus. In überschüssiger Kalilauge ist das Kalisalz unlöslich. Wird zur Lösung des neutralen Kalisalzes Chlorcalcium gesetzt, so wird die ganze Flüssigkeit kleisterartig dick und bei Zusatz einiger Tropfen Aether bilden sich nadelförmige Krystalle von cholsaurem Kalk, $CaO . C_{48}H_{39}O_9$, der in Wasser nur wenig löslich ist.

Beim Erhitzen auf 195° schmilzt die Cholsäure und verwandelt sich unter Verlust des basischen Wasseratoms in *Choloïdinsäure;* bei 295° bildet sie *Dyslysin;* bei noch höherer Temperatur zersetzt sie sich gänzlich; entzündet verbrennt sie mit leuchtender Flamme.

Wird Cholsäure oder ein cholsaures Salz mit etwas Zuckerlösung (1 *Th. auf* 4 *Th. Wasser*) *und dann allmählich mit Schwefelsäure versetzt, so bildet sich eine schöne purpurfarbene oder violette Lösung.*

Kocht man die Cholsäure längere Zeit mit concentrirter Salzsäure, so verwandelt sie sich in einen harzartigen Körper, der aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Wasser nicht mehr krystallisirt, sondern sich als durchscheinendes Harz absetzt; dieses Harz ist Choloïdinsäure; wird das Kochen mit Salzsäure längere Zeit fortgesetzt, so verliert der Körper seine Löslichkeit in Alkohol und in Alkalien, wird aber statt dessen löslich in Aether und hat sich somit in Dyslysin verwandelt.

Choloïdinsäure, $C_{48}H_{39}O_9$ (der Cholsäure in ihren Salzen isomer), wird auf die oben angeführte Weise aus der Cholsäure gebildet, kann aber auch aus durch Thierkohle gereinigter Galle oder aus dem Aetherpraecipitate der alkoholischen Gallenlösung durch mehrstündiges Kochen mit starker Salzsäure erhalten werden.

Durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Aether kann sie leicht gereinigt werden.

Die Choloïdinsäure bildet eine weisse amorphe harzige Masse, die im freien Zustande kein basisches Wasser enthält, pulverisirbar, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, nur sehr wenig in Aether; aus alkoholischer Lösung wird sie ebensowohl durch Wasser als durch Aether milchig und zuletzt harzartig gefällt; die alkoholische Lösung röthet Lakmus; wird beim Erwärmen weich, schmilzt endlich über 150° und wandelt sich bei 295° in Dyslysin um.

Ihre Salze schmecken rein bitter ohne süssen Beigeschmack; stär-

kere Säuren treiben sie aus ihren Salzen aus, aus den Alkalisalzen selbst Kohlensäure; beim Erwärmen werden aber umgekehrt die kohlensauren Salze durch Choloïdinsäure zersetzt. Die Alkalisalze dieser Säure sind in Wasser und Alkohol löslich, unlöslich aber in Aether; sie sind nicht krystallisirbar, sondern gummiartig. Mit Erden und Metalloxyden bildet sie in Wasser unlösliche, aber in Alkohol lösliche Salze; choloïdinsaurer Baryt, obgleich isomer dem cholsauren ist nicht krystallisirbar und in Wasser unlöslich.

Berzelius und Mulder halten die Choloïdinsäure für ein Gemenge zweier einander ziemlich ähnlicher Säuren, welche am besten durch Verdunstung ihrer Ammoniaksalze getrennt werden; das eine Salz scheidet sich in Form einer weissen, seifenartigen Masse ab, das andre bleibt in Lösung und bildet nach dem Verdunsten eine gelbbräunliche, weiche, schmierige Substanz. Das erste Salz, in der wässrigen Lösung mit Salzsäure zersetzt, scheidet die

Cholinsäure (nach Mulder $= C_{50}H_{38}O_8$) in weissen, leichten Flocken ab, welche beim Trocknen eine braune pulverisirbare Masse geben; diese Säure ist in Wasser unlöslich, in Aether schwer, in Alkohol leicht löslich; nur in alkoholischer Lösung verbindet sie sich mit Alkalien; ihr *Bleioxyd-* und *Barytsalz* bäckt leicht zusammen und ist in Alkohol fast unlöslich. — Aus dem gelbbräunlichen Ammoniaksalze scheidet sich durch Salzsäure die

Fellinsäure (nach Mulder $= C_{50}H_{40}O_{10}$) in schneeweissen Flocken ab, die beim Trocknen pulverisirbar werden, von bitterm Geschmack, leicht schmelzbar, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, schwerer in Aether noch als die Cholinsäure, zersetzt sich beim Erhitzen, entzündet sich und verbrennt mit leuchtender, rusender Flamme. Ihre Alkalisalze schmecken gallenbitter, sind in Wasser und Alkohol löslich; die Verbindungen mit Erden und Metalloxyden sind pflasterartig. Ihr Baryt- und Bleioxydsalz ist in Alkohol löslich. Mulder fand, dass nach kürzerem Kochen (3stündigem) gereinigter Galle mit Salzsäure sich mehr Fellinsäure, nach längerem (9stündigem) mehr Cholinsäure und nach 12stündigem bereits etwas Dyslysin bilde.

Die in zersetzter Galle gefundene Cholansäure ist nach Mulder $= C_{50}H_{39}O_9$ zusammengesetzt.

Dyslysin, $C_{48}H_{36}O_6$, entsteht, wie erwähnt, durch Schmelzen der Choloïdinsäure oder durch Erhitzen derselben mit Salzsäure; die nicht mehr schmelzbare Masse wird mit Alkohol und Wasser ausgezogen und endlich in Aether gelöst, aus letzterem aber durch Alkohol wieder ausgefällt. Das Dyslysin bildet eine grauweisse Masse, welche in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich, in heissem Alkohol etwas, leicht aber in Aether löslich ist; von Alkalien und Säuren wird sie nicht aufgelöst. Wird das Dyslysin mit Kalihydrat geschmolzen oder mit einer alkoholischen Kalilösung gekocht, so löst es sich auf und scheidet auf Zusatz einer stärkeren Säure Choloïdinsäure ab; die letztre wird also auf diese Weise aus dem Dyslysin regenerirt.

Mulder sieht das Dyslysin, von dem er 3 Modificationen unterscheidet, als zusammengesetzt an $= C_{50}H_{36}O_6$, ohne Wasser, mit 1/2 Atom und mit 1 Atom Wasser.

Stickstoffhaltige gepaarte Säuren.

Diese Säuren können ausser ihrem Paarlingscharakter nur wenig Gemeinschaftliches darbieten; denn ihre Eigenschaften hängen ebensowohl von der Natur des Paarlings, als der der Säure ab, d. h. es müssen sich ebenso nothwendig Differenzen herausstellen, wenn eine und dieselbe Säure mit verschiedenen Paarlingen verbunden ist, als wenn derselbe Paarling verschiedenen Säuren anhängt; dies versteht sich ganz von selbst; allein eine auffallende Erfahrung ist es, dass die stickstoffhaltigen Paarlinge meist den Charakter der oben beschriebenen Amide zu haben scheinen. Dazu kommt, dass man in neuerer Zeit eine ganze Reihe von gepaarten Säuren dargestellt hat, in welchen der Paarling die Amidverbindung derselben Säure ist, mit der er copulirt ist, z. B. Carbaminsäure, Oxaminsäure, Tartraminsäure u. s. w.

Der Paarling pflegt übrigens bei seiner Trennung von der Säure immer Wasser aufzunehmen, und es ist nie mit Gewissheit zu entscheiden, ob die ausgeschiedene Substanz in ihrer Atomenlagerung völlig dieselbe geblieben ist, wie sie in der Verbindung enthalten war; ja es ist in den meisten Fällen wahrscheinlicher, dass das aufgenommene Wasser so in die neue Verbindung eingegangen ist, dass es darin nicht mehr als Wasser besteht; so ist es fest erwiesen, dass das aus der Hippursäure, der Glykocholsäure und Hyocholinsäure ausgeschiedene Glycin nicht als solches, sondern als eine dem Fumaramid isomere Substanz in jenen Säuren enthalten war.

Carbaminsäure. $C_2H_2NO_3 . HO$.

Die theoretische Formel dieser Säure ist, wenn wir sie als mit Carbamid copulirte Kohlensäure betrachten, $= H_2N . CO + CO_2$. Im isolirten Zustande ist sie dargestellt, aber noch nicht näher untersucht worden. Das unter Aethyloxyd erwähnte *Urethan* ($C_6H_7NO_4$) betrachtet man als *carbaminsaures Aethyloxyd* ($C_4H_5O . C_2H_2NO_3$).

Genauer untersucht sind die Verbindungen der *Sulphocarbaminsäure*, $C_2H_2NS_3$ (rat. Formel $H_2N . CS + CS_2$), mit Schwefelmetallen; dieselbe wird gebildet, wenn man Schwefelkohlenstoff, Ammoniak und wasserfreien Alkohol auf einander einwirken lässt, wobei sich das *sulphocarbaminsaure Ammoniumsulphuret*, $H_4NS . CNH_2S . CS_2$, bildet, ein in dünnen, citronen-

gelben Prismen krystallisirendes Salz; dasselbe sowie andre Salze dieser Säure zerfallen beim Erwärmen, besonders mit Alkalien, in Schwefelwasserstoff, Rhodanwasserstoff und Schwefelmetall.

Oxaminsäure. $C_4H_2NO_5 + HO$.

Diese Säure ist Oxalsäure, gepaart mit Oxamid, denn $C_2O_2 . H_2N + C_2O_3 . HO = C_4H_3NO_6$.

Wird saures oxalsaures Ammoniak in einer Retorte so lange erhitzt, bis sich nach dem Entbinden von Kohlenoxyd und Kohlensäure kohlensaures Ammoniak zu entwickeln anfängt, so bleibt in der Retorte neben Oxamid eine Substanz zurück, welche von diesem durch Auflösen in Wasser getrennt werden kann; die mit Ammoniak neutralisirte Lösung giebt mit Baryt- und Kalksalzen einen in heissem Wasser löslichen Niederschlag, oxaminsauren Kalk oder Baryt, von welchem die Säure leicht getrennt werden kann.

Farbloses, körniges Pulver, geruchlos, nicht eben leicht löslich in Wasser, röthet Lakmus. Die Baryt- und Kalksalze werden aus gesättigten Lösungen krystallinisch erhalten, sind demnach in heissem Wasser löslich; durch Kochen mit ätzenden Alkalien werden sie unter Ammoniakentwicklung in oxalsaure Salze verwandelt ($C_4H_2NO_5 + BaO + HO + KO = H_3N + KO . C_2O_3 + BaO . C_2O_3$). Mit salpetersaurem Silberoxyd geben die oxaminsauren Salze einen gallertartigen Niederschlag, der bald undurchsichtig wird; dieses Silbersalz ist in heissem Wasser löslich und scheidet sich beim Erkalten in zarten, weissen Krystallnadeln aus. Durch Erhitzen mit Schwefelsäure zerfällt die Oxaminsäure in Ammoniak und Oxalsäure.

Oxaminsäure ist polymer dem Alloxan = $C_8H_4N_2O_{10}$ (s. unten).

Asparaginsäure. $C_8H_5NO_6 . 2\,HO$.

Diese Säure ist analog der Oxaminsäure aus dem Amid der Aepfelsäure, $= H_2N . C_4H_2O_3$, als Paarling und der freien Aepfelsäure zusammengesetzt; denn $C_4H_4NO_3 + C_4H_2O_4 . HO = C_8H_7NO_8$.

Gebildet wird diese Säure aus dem (oben S. 341 beschriebenen) Asparagin durch Digestion mit stärkern Säuren oder Alkalien. Am besten wird sie erhalten, wenn Asparagin so lange mit Baryt gekocht wird, als sich noch Ammoniak entwickelt; die filtrirte Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure versetzt und heiss filtrirt, beim Erkalten scheidet sich die Säure kry-

stallinisch aus. Man kann diese Säure aber auch künstlich darstellen, wenn man zweifach äpfelsaures Ammoniak auf 120° erhitzt; wäscht man den harzartigen Rückstand mit Wasser aus, so hinterbleibt eine amorphe, pulvrige, blassziegelfarbene Materie, d. i. eine stickstoffhaltige Säure, die, obgleich vollkommen isomer der Asparaginsäure, sich jedoch von dieser fast in allen ihren Eigenschaften unterscheidet; wird diese Säure 5 bis 6 Stunden lang mit Salpetersäure erhitzt, so verwandelt sie sich vollkommen in Asparaginsäure.

Dieselbe bildet feine, seidenglänzende Blättchen oder Nadeln, ist geruchlos, von schwach säuerlichem Geschmacke, löst sich in heissem Wasser leichter als in kaltem, in absolutem Alkohol unlöslich; sie röthet Lakmus, wird durch kochende Salpetersäure nicht verändert; beim Erhitzen zersetzt sie sich und liefert ammoniakalische Producte. Ihre Salze sind meist in Wasser löslich. Wird Asparaginsäure mit salpetriger Säure behandelt, so wird Stickstoffgas entwickelt, und Aepfelsäure bleibt in Lösung. Wird asparaginsaures Kali oder Kalk mit Wasser und etwas Hefe oder altem Käse versetzt, so verwandelt sich das Salz in ein *bernsteinsaures*.

Bei der letzterwähnten Zersetzung wird das Amid der Aepfelsäure zunächst in äpfelsaures Ammoniak zerlegt, salpetrige Säure bildet aber mit Ammoniak bekanntlich Wasser und Stickstoff ($H_3N \,.\, NO_3 = 2\,N + 3\,HO$).

Die mit dem Amid einer und derselben Säure gepaarten organischen Säuren würden sich in eine besondere Unterabtheilung der copulirten Säuren gruppiren lassen, die man nach dem Beispiel der Oxaminsäure Aminsäuren nennen könnte. Solche Säuren lassen sich meistens darstellen, wenn die wasserfreie, organische Säure entweder für sich oder in absolutem Alkohol gelöst mit trocknem Ammoniakgas in Berührung gebracht wird; so hat man bis jetzt *Tartraminsäure*, $H_2N \,.\, C_4H_2O_4 + C_4H_2O_5 \,.\, HO$, *Lactaminsäure*, $H_2N \,.\, C_6H_5O_4 + C_6H_5O_5 \,.\, HO$, und *Camphaminsäure*, $H_2N \,.\, C_{10}H_7O_2 + C_{10}H_7O_3 \,.\, HO$, dargestellt. Die Entstehung dieser Säuren ist leicht begreiflich, wenn man sich die Entstehung der Amide (s. oben S. 259) überhaupt vergegenwärtigt; 2 Aeq. Ammoniak vereinigen sich mit 2 Aeq. Säure, und man kann sich vorstellen, dass im ersten Momente sich 2 Aeq. eines wasserfreien Ammoniaksalzes (nicht Ammoniumoxydsalzes) bilden, von denen das eine unter Verlust von 1 Aeq. Wasser das Amid bildet, während das ausgetretene Wasser das andre Aeq. der Ammoniakverbindung in ein Ammoniumoxydsalz verwandelt nach folgender, auf die Milchsäure angewendeter, Gleichung: $2\,C_6H_5O_5 + 2\,H_3N = H_2N \,.\, C_6H_5O_4 + H_4NO \,.\, C_6H_5O_5$. Das Ammoniumoxyd kann dann leicht aus dem lactaminsauren Ammoniak verdrängt und durch Wasser oder fixe Basen vertreten werden.

Oxalursäure. $C_6H_3N_2O_7 \,.\, HO$.

Diese Säure, auch Anebensäure genannt, ist Oxalsäure, gepaart mit oxalsaurem Harnstoff, oder streng genommen ein saures Salz von Harnstoff, das mit Basen Doppelsalze bildet, denn $C_2H_4N_2O_2 \,.\, C_2O_3 + C_2O_3 = C_6H_4N_2O_8$.

Gäbe es nicht sauren oxalsauren Harnstoff, der andre Eigenschaften als die Oxalursäure, besitzt, und enthielte nicht die letztere in ihren Salzen 1 At. Wasserstoff und Sauerstoff zu wenig, um jenes saure Salz zu constituiren, so würde die Oxalursänre in der That als saures Halid und nicht als copulirte Oxalsäure zu betrachten sein.

Uebersättigt man eine Auflösung von Harnsäure in verdünnter Salpetersäure mit Ammoniak und dampft ab, oder erhitzt man Parabansäure mit Ammoniak, so scheiden sich beim Abkühlen der concentrirten Flüssigkeit seidenglänzende, sternförmig gruppirte, harte Nadeln ab, welche *oxalursaures Ammoniak* sind; aus der Auflösung dieses Salzes wird die *Oxalursäure* durch stärkere Säuren als blendend weisses, krystallinisches Pulver abgeschieden; diese Säure schmeckt stark sauer, röthet Lakmus; ihre Alkalisalze geben mit salpetersaurem Silberoxyd einen im Kochen löslichen, weissen Niederschlag. Durch Kochen ihrer Lösung wird die *Oxalursäure* in freie Sauerkleesäure und sauerkleesauren Harnstoff zerlegt.

Beim Kochen der Parabansäure mit Ammoniak nimmt diese 3 At. Wasser auf und bildet *Oxalursäure,* denn $C_6N_2O_4 + H_3O_3 = C_6H_3N_2O_7$.

Hippursäure. $C_{18}H_8NO_5 . HO$.

Diese Säure, früher *Harnbenzoësäure* genannt, kann als eine mit Fumaramid gepaarte Benzoësäure betrachtet werden, denn $C_4H_3NO_2 + C_{14}H_5O_3 = C_{18}H_8NO_5$; sie ist aber wahrscheinlicher die Amidsäure der oben beschriebenen Benzoglycinsäure (s. S. 325).

Diese Säure findet sich vorzüglich im Harne pflanzenfressender Thiere, aber auch in dem des Menschen bei vegetabilischer oder gemischter Kost; in geringen Mengen kommt sie auch im Blute vor. Man erhält sie, wenn man frischen Pferde- oder Rindsharn mit Kalkmilch einige Minuten lang kocht und die filtrirte Flüssigkeit bis auf 1/8 ihres Volumens eindampft und durch Salzsäure die Hippursäure ausscheidet; durch wiederholtes Kochen mit Kalkmilch, Filtriren und Zersetzen durch Salzsäure wird sie rein gewonnen.

Die Hippursäure scheidet sich aus heissen Lösungen beim Erkalten in kleinen Flimmerchen und in grössern, gestreiften vierseitigen Säulen aus, die an den Enden in zwei Flächen auslaufen; schmeckt bitterlich, löst sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser und Alkohol, in Aether weit schwerer löslich als Benzoësäure; röthet Lakmus, giebt mit Basen meist lösliche, bitter schmeckende Salze. Diese sind meist krystallisirbar und wenigstens in kochendem Wasser löslich; die krystallisirten Salze enthalten sämmtlich Krystallwasser. Das saure hippursaure Ammoniak verhält sich, auf Wasser geworfen, wie buttersaurer Baryt.

Die physischen Eigenschaften der Hippursäure sind denen der Benzoësäure nicht unähnlich; jedoch sind folgende Unterschiede charakteristisch: Hippur-

säure scheidet sich aus heiss gesättigten Lösungen in Nadeln, die Benzoësäure in Schuppen aus, letztere macht oft die ganze Flüssigkeit erstarren; aus Salzlösungen durch Säuren ausgeschieden fällt die Hippursäure sogleich in feinen Nadeln oder Flimmern aus, die Benzoësäure bildet erst eine milchige Flüssigkeit, ehe sie krystallinisch wird. Unter dem Mikroskop erscheint die Hippursäure in quadratischen Prismen mit vierflächig zugespitzten Enden, die Benzoësäure in breiten Blättern.

Bei allmählichem Erhitzen schmilzt die Hippursäure und zersetzt sich bei höherer Temperatur, indem sie rothe, ölartige Tropfen abgiebt, ein Sublimat von Benzoësäure liefert und dabei einen Geruch entwickelt, der bald mehr dem von Tonkabohnen, bald mehr dem von Blausäure gleicht.

Durch Chlor, chlorige Säure und Schwefelsäure wird die Hippursäure nicht verändert; wird aber 1 Th. Hippursäure mit 4 Th. concentrirter Salzsäure ungefähr ½ Stunde lang erwärmt, so verwandelt sie sich in Leimzucker und Benzoësäure; mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt zerfällt sie in Kohlensäure, Ammoniak und Benzoësäure, mit Bleihyperoxyd gekocht in Benzamid, Kohlensäure und Wasser. Mit Stickstoffoxyd oder salpetriger Säure behandelt, liefert sie unter Stickstoffentwicklung Benzoglycinsäure (s. S. 325).

Die Zerlegung der Hippursäure in Leimzucker und Benzoësäure erklärt man sich so, dass aus 1 Aeq. Hippursäure 1 Aeq. Benzoësäure und 1 Aeq. Leimzucker hervorgehen ($C_{18}H_9NO_6 = C_{14}H_5O_3 + C_4H_4NO_3$).

Von Einigen wird die Hippursäure auch als eine Verbindung von Benzoylwasserstoff mit Blausäure und Ameisensäure angesehen; denn $C_{14}H_6O_2 + C_2HN + C_2HO_3 + HO = C_{18}H_9NO_6$; allein dagegen spricht das Zerfallen der Hippursäure durch Bleihyperoxyd, wobei sich aus dem Benzoylwasserstoff Benzoësäure bilden müsste, aber nicht Benzamid.

Man hat sie deshalb bisher gewöhnlich als aus Benzamid und einer der Fumarsäure isomeren Säure bestehend angesehen, denn $C_{14}H_5O_2 . H_2N + C_4HO_3 . HO = C_{18}H_9NO_6$. Aus Leimzucker als Copula und Benzoësäure lässt die Hippursäure sich nicht constituirt ansehen, da sie in ihren wasserfreien Salzen und Aetherarten aus $C_{18}H_8NO_5$ besteht und daher 1 At. Wasser zu wenig enthält, als dass sie aus jenen Stoffen constituirt sein könnte.

Steht der Harn pflanzenfressender Thiere längere Zeit an der Luft, so dass er bereits in Zersetzung übergegangen ist, so liefert er keine Hippursäure, sondern Benzoësäure.

Hipparaffin, $C_{16}H_8NO_2$, aus Hippursäure durch Bleihyperoxyd und etwas überschüssige Schwefelsäure gebildet, stellt silberweisse, büschelförmig vereinigte Nadeln dar, ohne Geruch und Geschmack, ist schwerlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether; Säuren oder Alkalien befördern seine Löslichkeit in Wasser nicht; es schmilzt bei 200° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch, ist bei höherer Temperatur theilweise sublimirbar; von concentrirten Säuren und Alkalien wird es nur schwer zersetzt.

Harnsäure. $C_5HN_2O_2 . HO$.

Dieser Körper findet sich im Harne der meisten Thiere, in grossen Mengen in den Excrementen der Amphibien, in krankhaften Concrementen

des thierischen Körpers; man gewinnt sie am besten dadurch, dass man die mit Wasser, Alkohol und verdünnter Salzsäure ausgelaugten Harnsteine oder Schlangenexcremente in Kalilauge auflöst und daraus durch Hineinleiten von Kohlensäure doppelt harnsaures Kali fällt; nachdem letzteres mit kaltem Wasser abgewaschen worden ist, wird es in verdünnter Kalilauge gelöst und durch Salzsäure zersetzt.

Sie bildet ein glänzend weisses Pulver oder kleine Blättchen, ist geschmacklos, löst sich in 1800 bis 1900 Th. heissem Wasser und in 14000 bis 15000 Th. Wasser von $+ 20^0$, nicht in Alkohol oder Aether; sie ist eine sehr schwache Säure, welche Lakmus nicht röthet; ihre Salze mit Erden und Metalloxyden sind unlöslich, wenig löslich das Ammoniaksalz; nur mit Kali und Natron und vorzüglich mit Lithion bildet sie leicht lösliche Salze, und selbst die sauren Salze dieser beiden Basen sind sehr schwerlöslich; mit Ammoniak bildet sie aber nur ein saures Salz, mit Schwefelsäure geht sie eine krystallisirbare Verbindung ein. In kohlensauren, borsauren, phosphorsauren, milchsauren und essigsauren Alkalien, am besten in kohlensaurem Lithion löst sie sich auf; mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natron bildet sie harnsaures Natron und doppelt phosphorsaures Natron (daher die vorher alkalische Flüssigkeit sauer reagirt). Beim Erhitzen zersetzt sich die Harnsäure und liefert bei der trocknen Destillation Harnstoff, Cyamelid, Blausäure und etwas kohlensaures Ammoniak.

Im normalen Harn ist die Harnsäure immer an Natron gebunden, und als harnsaures Natron findet sie sich auch in den Sedimenten des normalen und fieberhaften Harns (nicht als harnsaures Ammoniak, wie Viele noch behaupten); solche Sedimente verschwinden, wenn der Harn bis auf 50^0 erwärmt wird; unter dem Mikroskope erscheinen diese Sedimente amorph, nur das chemisch reine harnsaure Natron krystallisirt in feinen Prismen. Reine Harnsäure kommt in frischem Harn höchst selten vor und zwar immer krystallinisch, unter dem Mikroskop am gewöhnlichsten von Harnpigment gelb gefärbt, rhombische Tafeln bildend, deren stumpfe Winkel häufig abgerundet sind.

Die Natron- oder Kalilösungen der Harnsäure werden getrübt und scheiden saures Salz ab, wenn Kohlensäure hineingeleitet wird; Salmiak giebt in ihnen sogleich eine Trübung von saurem harnsaurem Ammoniak. Wird Harnsäure mit Salpetersäure übergossen und dieselbe vorsichtig darüber abgedunstet, so hinterbleibt eine gelbrothe Masse, die durch Ammoniakdunst schön purpurroth gefärbt wird, durch Kali aber blau.

Wird Harnsäure mit Bleihyperoxyd und Wasser gekocht, so wird sie in Harnstoff, Allantoïn und Oxalsäure zerlegt. Man hat hieraus geschlossen, dass der Harnstoff in der Harnsäure praeformirt enthalten sei und gewissermassen als Paarling verbunden mit einer durchaus hypothetischen Säure, der Urilsäure, $= C_8N_2O_4$ (da nämlich Harnsäure nach Ab-

zug von Harnstoff $C_{10}H_4N_4O_6 - C_2H_4N_2O_2 = C_8N_2O_4$ giebt). Durch Aufnahme von 2 At. Sauerstoff und 3 At. Wasser erklärt sich die Umwandlung dieser Urilsäure in Allantoïn und Oxalsäure.

Denkt man sich nämlich die Urilsäure ($C_8N_2O_4$) aus 4 At. *Kohlenoxyd* und 2 At. *Cyan* zusammengesetzt, so bilden 2 At. Sauerstoff mit 4 At. Kohlenoxyd = 2 At. Sauerkleesäure, und 2 At. Cyan mit 3 At. Wasser = 1 At. Allantoïn ($C_4N_2 + H_3O_3 = C_4H_3N_2O_3$).

Die hypothetische Annahme, dass die Harnsäure aus Harnstoff und Urilsäure zusammengesetzt sei, erleichtert die Erklärung der Processe, die bei Einwirkung der Salpetersäure auf Harnsäure beobachtet werden.

Die Zersetzungsproducte der Harnsäure durch Salpetersäure bieten ein hohes Interesse dar, indem sie uns einen tiefern Blick in die verschiedenartigen Umsetzungen der Atome und einzelner Atomaggregate in organischen Körpern thun lassen.

Alloxan, *erythrische Säure*, $C_8H_4N_2O_{10}$, entsteht, wenn in 4 Th. Salpetersäure (v. 1,42 — 1,5 spec. Gew.) allmählich 1 Th. trockne Harnsäure eingetragen wird; die ganze Flüssigkeit erstarrt endlich zu einer körnigen Masse, welche in siedendem Wasser gelöst wird. Besser noch lässt sich dieser Körper erhalten, wenn 4 Th. Harnsäure mit 8 Th. mässig starker Salzsäure gemischt und in die Mischung allmählich 1 Th. chlorsaures Kali eingetragen wird. Ohne Gasentwicklung bildet sich hierbei Harnstoff und Alloxan. Das Alloxan scheidet sich aus der heissen, nicht vollkommen gesättigten Lösung in grossen, farblosen, diamantähnlichen Rhombenoktaëdern aus, die 6 At. Krystallwasser enthalten und bald verwittern; aus gesättigten, heissen Lösungen krystallisirt das Alloxan wasserfrei in geschobenen vierseitigen Säulen; es ist von schwach salzigem Geschmacke, widrigem Geruche, röthet Lakmus, färbt die Haut purpurroth.

Bei dieser Einwirkung von Salpetersäure und Harnsäure wird der in ihr enthaltene Harnstoff (s. diesen) auf die angegebene Weise durch die entstandene salpetrige Säure in Wasser, Kohlensäure und Stickstoff zerlegt; zur Bildung des Alloxans tritt dagegen die Urilsäure mit 4 At. Wasser und 2 At. Sauerstoff zusammen, denn $C_8N_2O_4 + H_4O_4 + 2\,O = C_8H_4N_2O_{10}$.

Digerirt man Alloxan mit ätzenden Alkalien, so erzeugt sich

Alloxansäure, C_4HNO_4, die man aus ihrem Barytsalze mittelst Schwefelsäure ausscheidet. Diese Säure krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln, schmeckt und reagirt sauer, zersetzt kohlensaure Salze, löst Zink unter Wasserstoffentwickelung auf; Silberoxyd- und Barytsalze werden von ihr selbst nicht, wohl aber von ihren Alkalisalzen gefällt.

Die Alloxansäure entsteht, indem die ätzenden Alkalien aus einem Atom Alloxan 2 At. Wasser ausscheiden, denn $C_8H_4N_2O_{10} - 2\,HO = 2\,C_4HNO_4$.

Wird eine Alloxansäurelösung längere Zeit gekocht, so zerfällt die Säure unter Ausscheidung von Kohlensäure in eine in Wasser unlösliche Säure, *Leukotursäure*, $C_6H_3N_2O_6$, und einen löslichen, indifferenten Körper, *Diffluan*,

$C_6H_4N_2O_5$. Zwei Atome Alloxansäure liefern nämlich neben 1 At. von jedem dieser Körper 4 At. Kohlensäure und 1 At. Wasser, denn $C_6H_3N_2O_6 + C_6H_4N_2O_5 + 4\ CO_2 + HO = C_{16}H_8N_4O_{20}$.

Mykomelinsäure, $C_8H_5N_4O_5$. Uebersättigt man eine Alloxanlösung mit Aetzammoniak, siedet einige Zeit, und setzt dann verdünnte Salpetersäure im Ueberschuss zu, so fällt die fragliche Säure in Form einer gelben Gallerte nieder, die nach dem Trocknen ein gelbes Pulver darstellt; sie ist in Wasser löslich, röthet Lakmus, zersetzt die kohlensauren Salze.

Die *Mykomelinsäure* erzeugt sich, indem zu 1 At. Alloxan 2 At. Ammoniak treten und 5 At. Wasser ausgeschieden werden, denn $C_8H_4N_2O_{10} + H_6N_2 - H_5O_5 = C_8H_5N_4O_5$.

Parabansäure, $C_6N_2O_4 \cdot 2\ HO$, wird erhalten, wenn 1 Th. Harnsäure oder 1 Th. Alloxan mit 8 Th. mässig verdünnter Salpetersäure digerirt und bis zur Syrupsconsistenz abgedampft wird, nach einiger Zeit scheiden sich Blättchen oder Säulchen von *Parabansäure* aus; sie ist luftbeständig, schmeckt scharf sauer, löst sich leicht in Wasser, schmilzt beim Erhitzen und sublimirt sich zum Theil unzersetzt.

Aus **Harnsäure** und Salpetersäure entsteht die *Parabansäure* dadurch, dass der Harnstoff der Harnsäure auf gewöhnliche Weise durch die entstehende salpetrige Säure zersetzt wird, zu der Urilsäure aber 2 At. Wasser und 4 At. Sauerstoff treten, welche dann 2 At. Kohlensäure und 1 At. Parabansäure bilden, denn $C_8N_2O_4 + H_2O_2 + 4\ O - C_2O_4 = C_6N_2O_4 + 2\ HO$.

Das **Alloxan** zerfällt mit 2 At. Sauerstoff in 2 At. Kohlensäure, 4 At. Wasser und 1 At. Parabansäure, denn $C_8H_4N_2O_{10} + 2\ O = C_2O_4 + H_4O_4 + C_6N_2O_4$.

Hydrurilsäure, $C_{12}H_3N_3O_9 \cdot 2\ HO$, wird unter noch nicht genau erforschten Bedingungen neben dem Alloxan gebildet; sie stellt ein weisses, lockres, aus feinen Nadeln bestehendes Pulver dar, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, unlöslich in Alkohol; mit Alkalien bildet sie saure und neutrale Salze. Diese Säure kann als eine Verbindung der oben erwähnten hypothetischen Urilsäure mit Wasser betrachtet werden; 3 At. Urilsäure + 10 At. Wasser geben = 2 At. Hydrurilsäure. Durch Salpetersäure wird diese Säure in *Nitrohydrurilsäure*, $C_8H_2N_3O_{14}$, umgewandelt.

Thionursäure, $C_8H_7N_3S_2O_{14}$, entsteht beim Zusammenbringen einer Lösung von Alloxan mit einem Ueberschuss von wässriger schwefliger Säure; kocht man die mit Ammoniak übersättigte Flüssigkeit einige Zeit, so scheidet sich beim Erkalten *thionursaures Ammoniak* in perlmutterglänzenden Krystallschuppen aus; bindet man dann die Säure dieses Salzes an Blei und zersetzt das Bleisalz durch Schwefelwasserstoff, so erhält man beim Verdunsten der filtrirten Flüssigkeit die *Thionursäure* in Form einer weissen, krystallinischen Masse, die sauer schmeckt, luftbeständig ist, sich leicht in Wasser löst, Lakmus röthet und durch Kochen für sich und mit Säuren zersetzt wird. Die Salze dieser Säure sättigen 2 At. Basis; mit concentrirter Schwefelsäure übergossen entwickelt sie schweflige Säure.

Die *Thionursäure* lässt sich betrachten als eine Verbindung von 1 At. Alloxan mit 1 At. Ammoniak und 2 At. schwefliger Säure, denn $C_8H_4N_2O_{10} + H_3N + S_2O_4 = C_8H_7N_3S_2O_{14}$.

Uramil, $C_8H_5N_3O_6$, bildet sich beim Kochen von Thionursäure für sich oder von thionursaurem Ammoniak mit überschüssiger Salzsäure; es bildet kleine, seidenglänzende Nadeln, wird an der Luft und in der Wärme rosenroth; in kaltem Wasser ist es unlöslich, wenig löslich in kochendem; von ätzenden Alkalien und von concentrirter Schwefelsäure wird es unverändert aufgelöst; beim Kochen werden die Lösungen jedoch zersetzt. Die alkalische Lösung des Uramils färbt sich an der Luft purpurroth und setzt metallglänzende, grüne Krystallnadeln ab.

Beim Kochen von *Thionursäure* für sich trennen sich von derselben 2 At. *Schwefelsäure*, und *Uramil* scheidet sich aus; denn $C_8H_7N_3S_2O_{14} - 2\,SO_3 . HO = C_8H_5N_3O_6$.

Das *Uramil* lässt sich als Harnsäure betrachten, in welcher der Harnstoff durch 1 At. Ammoniak und 2 At. Wasser vertreten wird; es ist also hypothetisch zusammengesetzt aus 1 At. Urilsäure, 1 At. Ammoniak und 2 At. Wasser, denn $C_8N_2O_4 + H_3N + 2\,HO = C_8H_5N_3O_6$.

Uramilsäure, $C_{16}H_{10}N_5O_{15}$, entsteht durch Kochen von Uramil mit Kalilauge oder durch Kochen mit verdünnten Säuren; es krystallisirt in farblosen, vierseitigen Prismen oder seidenglänzenden Nadeln, löst sich in Wasser, röthet Lakmus nur schwach, löst sich ohne Gasentwicklung und Färbung in Schwefelsäure, wird von Salpetersäure zersetzt, bildet nur mit Alkalien lösliche Salze.

Durch Säuren und Alkalien wird aus 2 At. Uramil 1 At. Ammoniak ausgetrieben, und an dessen Stelle treten 3 At. Wasser; $C_{16}H_{10}N_6O_{12} - H_3N + 3\,HO = C_{16}H_{10}N_5O_{15}$.

Alloxantin, $C_8H_5N_2O_{10}$, wird gebildet, wenn 1 Th. Harnsäure mit 32 Th. Wasser gekocht, dann allmählich verdünnte Salpetersäure zugesetzt, und die Flüssigkeit endlich um den dritten Theil ihres Volumens abgedampft wird; nach einiger Zeit setzen sich Krystalle von Alloxantin ab; aus dem Alloxan wird es durch Einwirkung reducirender Körper, z. B. Schwefelwasserstoff, Salzsäure und Zink, dargestellt. Es krystallisirt in schiefen vierseitigen Prismen, die, anfangs farblos, an der Luft gelblich, in Ammoniakdampf roth werden; löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, röthet Lakmus, wird von Chlor in Alloxan verwandelt, giebt mit Barytwasser einen veilchenblauen Niederschlag.

Bei der Einwirkung von sehr verdünnter Salpetersäure auf Harnsäure nimmt die Urilsäure 1 At. Sauerstoff aus der Salpetersäure und 5 At. Wasser auf, um Alloxantin zu bilden ($C_8N_2O_4 + O + 5\,HO = C_8H_5N_2O_{10}$), während die gebildete Untersalpetersäure, sich in salpetrige Säure und Salpetersäure zerlegend, den Harnstoff der Harnsäure theils bindet, theils zersetzt.

Wird Alloxan mit Schwefelwasserstoff behandelt, so scheidet sich Schwefel aus, während sich der Wasserstoff mit dem Alloxan zu Alloxantin vereinigt: $C_8H_4N_2O_{10} + H = C_8H_5N_2O_{10}$.

Murexid, $C_{12}H_6N_5O_8$, *purpursaures Ammoniak*, kann auf sehr verschiedene Weise erhalten werden; am einfachsten bereitet man es durch Kochen von gleichen Theilen Uramil und Quecksilberoxyd mit 40 Th. Wasser unter Zusatz einer sehr geringen Menge Ammoniak; die purpurroth gefärbte Flüssigkeit wird filtrirt und setzt nach einiger Zeit Krystalle von Murexid ab. Aus Harnsäure kann dieser Körper dargestellt werden, wenn man dieselbe in verdünnter Salpetersäure auflöst und die Flüssigkeit abdampft, bis sie zwiebelroth geworden ist; bis auf 70° erkaltet wird sie mit verdünntem Ammoniak gesättigt, mit dem halben Volumen Wasser verdünnt und der Ruhe überlassen.

Das Murexid krystallisirt in kurzen, vierseitigen Prismen, wovon zwei Flächen cantharidengrün glänzen; im durchscheinenden Lichte sind die Krystalle granatroth, ihr Pulver ist braunroth und wird unter dem Polirstahl grün metallglänzend; es ist in Alkohol und Aether unlöslich, wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser; von Kalilauge wird es mit indigblauer Farbe gelöst; von allen Mineralsäuren wird es zersetzt.

Bei der Darstellung des *Murexids* aus *Uramil* und *Quecksilberoxyd* nehmen 2 At. Uramil 3 At. Sauerstoff vom Quecksilber auf und bilden 1 At. *Murexid*, 1 Atom *Alloxansäure* und 3 At. *Wasser* ($C_{16}H_{10}N_6O_{12} + 3\,O = C_{12}H_6N_5O_8 + C_4HN_4O + 3\,HO$).

Bei der Auflösung der Harnsäure in verdünnter Salpetersäure wird hauptsächlich Alloxantin gebildet, welches beim Abdampfen durch Einwirkung der Salpetersäure sich zum Theil in Alloxan verwandelt; auf Zusatz von Ammoniak bildet sich dann Murexid, denn 1 At. *Alloxan*, 2 At. *Alloxantin* und 4 At. *Ammoniak* geben 2 Atome *Murexid* und 14 At. *Wasser* ($C_8H_4N_2O_{10} + C_{16}H_{10}N_4O_{20} + H_{12}N_4 = C_{24}H_{12}N_{10}O_{16} + H_{14}O_{14}$).

Murexan, $C_6H_4O_2O_5$, *Purpursäure*, wird durch Auflösen von Murexid in Kalilauge, Kochen und Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure bereitet; es krystallisirt in seidenglänzenden Schuppen, löst sich nicht in Wasser und verdünnten Säuren, unverändert aber in concentrirter Schwefelsäure auf; ebenso wird es von Alkalien aufgelöst, ohne jedoch dieselben zu neutralisiren.

Bei der Behandlung des Murexids mit Alkalien oder mit Säuren werden 2 Atome *Murexid* unter Aufnahme von 11 At. *Wasser* in 1 At. *Alloxan*, 1 At. *Alloxantin*, 1 At. *Murexan*, 1 At. *Harnstoff* und 2 At. *Ammoniak* zerlegt, denn ($C_{24}H_{12}N_{10}O_{16} + H_{11}O_{11}$) = ($C_8H_4N_2O_{10} + C_8H_5N_2O_{10} + C_6H_4N_2O_5 + C_2H_4N_2O_2 + H_6N_2$).

Allitursäure, $C_6H_2N_2O_3 . HO$, entsteht, wenn Alloxantinlösung mit überschüssiger Salzsäure gekocht wird; sie ist ein krystallinisches Pulver von gelblicher Farbe, in Schwefelsäure und Salpetersäure unveränderlich, fast unlöslich in kaltem, etwas löslich in heissem Wasser. Neben dieser Säure lässt sich aus dem Alloxantin noch eine andre erhalten, die Dilitursäure, $C_8HN_3O_8 + 2\,HO$.

Uroxansäure, $C_{10}H_8N_4O_{10}$, entsteht durch längeres Kochen von Harnsäure mit Kalilauge; die durch eine stärkere Säure frei gemachte Uroxansäure krystallisirt in concentrisch gruppirten Prismen, löst sich wenig in kaltem Wasser, leichter in heissem, jedoch unter Zersetzung; unlöslich in Alkohol; wird die trockne Säure auf 100° erhitzt, so verliert sie Wasser und Kohlensäure; bei stärkerm Erhitzen schmilzt sie unter Entwicklung von Ammoniak. Bei der Bildung dieser Säure nehmen 2 At. Harnsäure 6 At. Wasser auf ($C_{10}H_4N_4O_6 + 6\,HO = 2\,HO + C_{10}H_8N_4O_{10}$). Beim Kochen in Wasser zerfällt die Uroxansäure in Ameisensäure, Harnstoff und Lantanursäure ($2\,HO + C_{10}H_8N_4O_{10} + HO = C_2H_4N_2O_2 + HO . C_2HO_3 + HO . C_6H_4N_2O_6$). Das uroxansaure Kali krystallisirt in kleinen Tetraëdern. Beim Erhitzen der Uroxansäure auf 100° bildet sich Uroxil, $C_8H_8N_4O_{10}$, eine schwach gelbliche hygroskopische Masse.

Inosinsäure. $C_{10}H_6N_2O_{10} . HO$.

Dieser Zusammensetzung nach könnte diese Säure Harnstoff als Paarling enthalten und neben diesem 1 Aeq. Essigsäure und 2 Aeq. Oxalsäure, denn $C_2H_4N_2O_2 + C_4H_3O_3 + C_4O_6 = C_{10}H_6N_2O_{10} + HO$.

Diese Säure ist in der Mutterlauge von Fleischflüssigkeit, aus welcher sich nach Entfernung der coagulabeln Materien und Sättigung der freien Säuren durch Baryt das Kreatin abgesetzt hatte. Durch Zusatz von Alkohol zu dieser Mutterlauge scheidet sich allmählich neben andern Stoffen das Barytsalz dieser Säure ab; das durch Umkrystallisiren gereinigte Barytsalz wird durch Schwefelsäure zerlegt.

Syrupöse Flüssigkeit, die durch Alkohol in eine feste, harte Masse verwandelt wird, riecht angenehm nach Fleischbrühe, in Wasser, nicht in Alkohol und Aether löslich, röthet Lakmus stark. Ihre Salze sind meist löslich; ihre Alkalisalze entwickeln beim Erhitzen einen intensiven Bratengeruch. Inosinsaures Kali, $KO . C_{10}H_6N_2O_{10} + 7 HO$, ist krystallisirbar und kommt in der Fleischflüssigkeit vor.

Glykocholsäure. $C_{52}H_{42}NO_{11} + HO$.

Diese Säure wurde von Gmelin früher Cholsäure genannt; sie ist eine gepaarte Säure, deren Paarling ganz derselbe ist, wie der der Hippursäure; auch hier verwandelt er sich bei seiner Trennung unter Aufnahme von Wasser in Glycin ($C_4H_3NO_2 + 2 HO = C_4H_5NO_4$), die mit ihm verbundene Säure ist aber die oben beschriebene Cholsäure oder Cholalsäure, denn $C_4H_3NO_2 + C_{48}H_{39}O_9 = C_{52}H_{42}NO_{11}$.

Diese Säure findet sich praeformirt in der Galle der meisten Thiere; man gewinnt sie auf folgende Weise aus Rindsgalle: die sorgfältig bei 100° getrocknete Galle wird mit kaltem, absolutem Alkohol extrahirt und der filtrirten Lösung allmählich Aether zugesetzt; letzterer macht die Flüssigkeit milchig trüb und scheidet anfangs eine harzige, meist braun gefärbte Masse aus; ist die Flüssigkeit nur noch wenig gefärbt, so giesst man sie von dem flüssigen Praecipitate ab in ein andres Glas und fügt wieder allmählich Aether zu; die Flüssigkeit wird von neuem milchig trüb und setzt auch noch harzige Theile ab, nach längerem Stehen scheiden sich aber glänzend weisse, wawellitähnliche Krystallbüschel ab; diese werden mit Alkohol, der 1/10 Aether enthält, ausgewaschen und müssen schnell in's Vacuum über Schwefelsäure gebracht werden, weil sie im aetherfeuchten Zustande schnell zu einer firnissähnlichen Masse zerfliessen; nach dem Trocknen sind sie luftbeständig; diese Krystalle sind ein Gemenge von Alkalisalzen der fraglichen Säure. Wird nun die wässrige Lösung dieser Krystalle mit Bleiessig gefällt, der Bleiniederschlag mit kohlensaurem Natron zerlegt, die

Natronlösung vorsichtig verdunstet, mit absolutem Alkohol extrahirt und der letzten Lösung, wie oben, Aether zugesetzt, so wird gallensaures Natron in Krystallen ziemlich rein erhalten. Diese Krystalle werden nun ohne Weiteres in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, worauf sich nach einiger Zeit Krystalle der freien Säure, gemengt mit öligen Tropfen, absetzen; durch Auswaschen mit kaltem Wasser werden letztere entfernt und die Säure vollkommen rein erhalten. Ein kürzerer Weg zur Darstellung dieser Säure ist folgender: der aus frischer Galle durch Bleizucker entstandene gelbliche Niederschlag wird mit kochendem Weingeist von 85% extrahirt und in die Lösung Schwefelwasserstoff geleitet; aus der abfiltrirten, mit Wasser versetzten Flüssigkeit scheidet sich bei längerem Stehen diese Säure krystallisirt ab.

Diese Säure bildet äusserst feine Nadeln, die bei 120° noch unverändert bleiben, schmeckt bitterlich süss; sie löst sich in 120,5 Th. heissem und 303 Th. kaltem Wasser auf; in Weingeist ist sie leicht löslich und krystallisirt daraus beim Verdunsten nicht, sondern wird harzähnlich; aus der mit Wasser vermischten alkoholischen Lösung setzt sich die Säure beim blossen Stehen allmählich in Krystallen ab; in Aether ist sie wenig löslich, sie röthet Lakmus. Von kalter, concentrirter Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäure wird sie unverändert aufgelöst.

Die wässrige Lösung dieser Säure wird durch Säuren, Bleizucker, Sublimat und salpetersaures Silberoxyd nicht gefällt, von Bleizucker nur wenig. Von ätzenden Alkalien und alkalischen Erden wird sie leicht aufgelöst und daraus durch Säuren harzartig gefällt; der Niederschlag wird beim Stehen, besonders aber auf Zusatz von Aether krystallinisch. Ihre neutralen Alkalisalze werden durch Chlorbarium nicht, wohl aber durch Bleizucker, Kupferoxyd- und Eisenoxydsalze gefällt; mit salpetersaurem Silberoxyd geben sie noch aus sehr verdünnten Lösungen einen gallertartigen Niederschlag, der beim Erwärmen sich löst und beim allmählichen Erkalten krystallinisch wieder ausscheidet.

Wird Glykocholsäure längere Zeit mit Wasser gekocht, so wird sie in Wasser völlig unlöslich und scheidet sich in Bruchstücken von sechsseitigen Tafeln aus; man hat diese Säure Paracholsäure genannt zum Unterschied von der Glykocholsäure; ausser ihrer Unlöslichkeit in Wasser besitzt sie alle Eigenschaften der in Nadeln krystallisirenden Säure; durch Lösen in Weingeist und Fällen mit Wasser wird sie in die gewöhnliche Gallensäure zurückgeführt.

Mit Schwefelsäure und Zucker oder Essigsäure zeigt diese Gallensäure ganz dieselbe Reaction, wie sie oben bei der Cholsäure beschrieben worden ist.

Wird Glykocholsäure mit concentrirten Säuren gekocht, so wird sie zunächst in harzartige, stickstoffhaltige Säuren umgewandelt, ehe sie die oben beschriebene Choloïdinsäure und Dyslysin liefert; bei längerem Kochen bildet sich neben den letzteren Glycin. Wird die Glykocholsäure mit Alkalien oder alkalischen Erden gekocht, so zerfällt sie in Glycin und die oben beschriebene Cholsäure (von Demarcay); denn $C_{52}H_{43}NO_{12} + 2\,HO = C_4H_5NO_4 + C_{48}H_{40}O_{10}$.

Hyocholinsäure. $C_{54}H_{43}NO_{10} . HO$.

Die theoretische Formel dieser sicher ebenfalls gepaarten Säure ist noch nicht eruirt worden, da ihre Zersetzungsproducte in dieser Hinsicht noch nicht untersucht sind; indessen scheint auch sie einen dem Glycin entsprechenden Körper als Paarling zu enthalten.

Die Hyocholinsäure findet sich in der Schweinsgalle; sie wird daraus am besten auf folgende Weise erhalten; der aus frischer Schweinsgalle durch Glaubersalzlösung erhaltene Niederschlag wird in absolutem Alkohol gelöst, durch etwas Thierkohle entfärbt und durch Aether aus der alkoholischen Lösung das Natronsalz der Säure gefällt; dieses wird durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, der Niederschlag in Alkohol gelöst und daraus durch Wasser die Säure gefällt.

Sie bildet eine weisse, harzartige Masse, die in Wasser bei 100° schmilzt und gleich der Choloïdinsäure sich in lange Fäden ziehen lässt; vollkommen trocken schmilzt sie erst über 120°; in Wasser ist sie wenig löslich, unlöslich in Aether, leicht in Alkohol, concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure; sie röthet Lakmus. Mit Schwefelsäure und Zucker oder Essigsäure giebt sie ebenfalls eine purpurviolette Lösung gleich der Cholsäure und Glykocholsäure. Sie widersteht den stärksten Reagentien sehr gut; von Aetzkali wird sie nur zersetzt, wenn dieses beim Erkalten erstarrt; von Schwefelsäure wird sie, selbst bei Zusatz von Bleihyperoxyd, nicht zersetzt, bei längerem Kochen mit concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure liefert sie gleich der Glykocholsäure Glycin und eine stickstofffreie, der Cholsäure ähnliche Säure; auch bei der Fäulniss der Schweinsgalle bleibt sie unverändert; mit rauchender Salpetersäure liefert sie Cholesterinsäure,

Benzoësäure, Buttersäure u. s. w. Auch Chromsäure erzeugt aus ihr flüchtige Fettsäuren.

Die hyocholinsauren Alkalien sind in Wasser und Alkohol löslich, nicht in Aether, schmecken bitter, ohne allen süsslichen Beigeschmack, röthen Lakmus; gleich Seifen werden sie durch Alkalisalze aus ihren wässrigen Lösungen ausgeschieden, indem der Niederschlag die Basis des zugesetzten Salzes enthält; sie sind in der Hitze schmelzbar und entzündlich; mit Baryt-, Kalk- und Talkerdesalzen geben sie weisse, beim Kochen lösliche Niederschläge; ihre wässrige Lösung wird durch die meisten Metallsalze, nicht aber die alkoholische, gefällt; auf Zusatz einer Säure wird aus der wässrigen Lösung die Hyocholinsäure vollständig gefällt. Uebrigens sind diese Salze nicht krystallisirbar.

Die Hyocholinsäure enthält gerade $(CH)_2$ mehr als die krystallisirbare Gallensäure; denn $C_{54}H_{44}NO_{11} - 2\,CH = C_{52}H_{42}NO_{11}$. Nimmt man sie als gepaart aus wasserfreiem Glycin an, so würde die der Cholsäure entsprechende Säure $= C_{50}H_{41}O_9$ sein; denn $C_{54}H_{44}NO_{11} + 2\,HO - C_4H_5NO_4 = C_{50}H_{41}O_9$.

Taurocholsäure. $C_{52}H_{46}NS_2O_{15}$. (?)

Diese Säure, auch Bilin und Choleïnsäure genannt, ist eine gepaarte Cholsäure, deren Paarling das später zu beschreibende Taurin ist; denn $C_4H_7NS_2O_6 + C_{48}H_{39}O_9 = C_{52}H_{46}NS_2O_{15}$.

Die Taurocholsäure findet sich neben der krystallisirbaren Glykocholsäure in der Galle vieler Thiere; sie hat aber zur Zeit noch nicht völlig rein von letzterer dargestellt werden können; sie ist hauptsächlich in dem Niederschlage enthalten, den man aus frischer Galle durch basisch essigsaures Bleioxyd erhält, nachdem vorher die Cholsäure durch neutrales essigsaures Bleioxyd grösstentheils entfernt war. Auch bildet sie die Hauptmasse des aus alkoholischer Lösung durch die ersten Portionen zugesetzten Aethers entstehenden harzartigen Niederschlags. Diese Säure scheint nicht krystallirbar zu sein, löst sich leichter in Wasser als Glykocholsäure, ist aber eine weit stärkere Säure als diese; sie löst Fette, Fettsäuren, Cholesterin in beträchtlicher Menge auf, und ist die Ursache, dass die Glykocholsäure nicht durch Essigsäure und Mineralsäuren aus der Rindsgalle gefällt wird.

Die Alkalisalze der Taurocholsäure sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, ziehen an der Luft Wasser an, zerfliessen aber nicht; längere Zeit mit Aether in

Berührung, werden sie krystallinisch; ihre wässrigen Lösungen schmecken süss mit bitterm Nachgeschmack; beim Erhitzen schmelzen sie und verbrennen mit leuchtender, rusender Flamme; ihre wässrige Lösung wird durch Säuren nicht gefällt; beim Kochen damit zersetzt sich aber die Säure in Taurin und Choloïdinsäure; durch concentrirte ätzende Alkalien werden die Alkalisalze aus wässriger Lösung gefällt, nicht aber durch schwefelsaure oder salzsaure Alkalien (wie Hyocholinsäure) durch Baryt-, Kalk- und Talkerdesalze werden sie nicht gefällt, ebensowenig durch neutrales essigsaures Bleioxyd; mit basisch essigsaurem Bleioxyd scheiden sie eine pflasterartige, in kochendem Wasser und leichter noch in kochendem Alkohol lösliche Masse aus, die auch in überschüssigem Bleiessig löslich ist. Salpetersaures Silberoxyd praecipitirt selbst auf Ammoniakzusatz die taurocholsauren Salze nicht, ebensowenig Quecksilberoxydul und Zinnchlorür. Mit Schwefelsäure und Zucker geben sie dieselbe Reaction wie Chlorsäure, Glykocholsäure und Hyocholinsäure.

Lungensäure.

Diese noch wenig untersuchte Säure ward im Lungengewebe entdeckt. Zu ihrer Darstellung wird gehackte Lunge mit Wasser angerührt und ausgepresst, die saure Flüssigkeit zur Coagulation des Albumins erhitzt, filtrirt mit Barytwasser neutralisirt und bis auf 3/4 ihres Vol. eingedampft. Nach Entfernung albuminöser und andrer Materien durch schwefelsaures Kupferoxyd und des überschüssigen Kupfers durch Schwefelwasserstoff dampft man ein, setzt etwas Schwefelsäure zu und extrahirt mit Alkohol; aus der Lösung in letzterm scheidet sich die Säure allmählich beim Erkalten ab.

Sie krystallisirt in schiefen rhombischen Säulen, glänzend und stark lichtbrechend, verliert bei 100° kein Krystallwasser, zersetzt sich bei höherer Temperatur, löst sich leicht in Wasser, nicht in kaltem Alkohol, wohl aber in heissem, auch nicht in Aether, bildet mit Basen krystallisirbare Salze und soll ausser Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff Stickstoff und Schwefel enthalten.

ORGANISCHE BASEN.

Die organischen Basen oder Alkaloïde sind kaum minder zahlreich als die organischen Säuren; auch sie sind zum Theil Kunstproducte, zum Theil kommen sie praeformirt in organischen Körpern, namentlich in Pflanzen vor. Gleich den Säuren zeigen sie sehr verschiedene physische und chemische Eigenschaften, sodass sie sich wie jene in bestimmte, scharf getrennte Gruppen abtheilen lassen. Ihr gemeinschaftlicher Character liegt fast nur in der Basicität, die, da kein wahres Alkaloïd ohne Stickstoff existirt, in gewisser Hinsicht durch den Stickstoffgehalt bedingt sein muss; dafür spricht schon ihr Sättigungsvermögen, welches nicht, wie bei den organischen Salzbasen, von dem Sauerstoffgehalte abhängt, sondern von dem Gehalte an Stickstoff; d. h. 1 Aeq. Stickstoff der Basis verlangt 1 Aeq. Säure, um ein neutrales Salz zu bilden. Die Alkaloïde verhalten sich in dieser Hinsicht ganz ähnlich dem Ammoniak; ihre Verbindungen mit Sauerstoffsäuren enthalten, gleich den Ammoniaksalzen, stets 1 At. Wasser; mit Chlorwasserstoffgas und andern Wasserstoffsäuren verbinden sie sich, ohne Wasser auszuscheiden; mit Platinchlorid geben sie gelbe, meist in kochendem Wasser lösliche und daraus krystallisirbare Verbindungen, die hierin, so wie in ihrer Zusammensetzung, dem Platinsalmiak ähnlich sind ($= RCl + PtCl_2$). Es schien hiernach nicht unwahrscheinlich, dass die organischen Basen Ammoniak mit dem Oxyde eines binären Radicals als Paarling enthalten, so dass z. B. *Chinin* $= H_3N + (C_{20}H_9)O_2$, *Cinchonin* $= H_3N + (C_{20}H_9)O$, *Aricin* $= H_3N + (C_{20}H_9)O_3$ sind. Wir werden aber sogleich sehen, dass wenigstens die meisten der wahren Alkoloïde mehr als

Ammoniake betrachtet werden müssen, in welchen ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch Kohlenwasserstoffe oder deren Oxyde ersetzt sind. Ausserdem dürften aber die Alkaloïde selbst noch mit stickstoffhaltigen Körpern gepaarte Verbindungen bilden können, so dass oft in solchen, die mehr als 1 Aeq. Stickstoff enthalten, nur dass eine Aeq. Stickstoff die Basicität und das Sättigungsvermögen des Alkaloïds bestimmt, während das andere Aeq. Stickstoff dem Paarling angehört; ja unter den künstlich dargestellten Alkaloïden sind mehrere, wo man den stickstoffhaltigen Körper kennt, der an sich keinen Einfluss auf die Sättigungscapacität ausübt; hierher gehören z. B. die künstlichen Alkaloïde, in denen 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. NO_4 ersetzt ist, oder die aus einem bereits bekannten Alkaloïd und Cyan erzeugt worden sind; z. B. *Anilin* ist $= C_{12}H_7N$, *Nitranilin* $= C_{12}H_6(NO_4)N$, *Cyanilin* $= C_{14}H_7N_2$ $(= Cy \cdot C_{12}H_7N)$.

Die organischen Basen lassen sich in zwei Gruppen eintheilen, nämlich in flüchtige und in nicht flüchtige Alkaloïde. Es ist bemerkenswerth, dass alle flüchtigen Alkaloïde sauerstofffrei sind, bis auf sehr wenige, die aber gerade noch wenig untersucht sind, z. B. Atropin. Die nicht flüchtigen Alkaloïde sind ohne alle Ausnahme sauerstoffhaltig, die sauerstofffreien aber sämmtlich flüchtig; unter den sauerstoffhaltigen giebt es nämlich einige, welche flüchtig sind.

Erste Classe. Flüchtige Basen.

Diese Classe von Körpern zeigt in ihrer empirischen Zusammensetzung die grösste Aehnlichkeit mit den vorerwähnten Nitrilen; ihre rationelle Constitution muss aber eine von jenen durchaus verschiedene sein, da sie sehr wesentliche Verschiedenheiten zeigen. Die Nitrile haben nie basische Eigenschaften, während die sauerstofffreien Alkaloïde durch Säuren oder Alkalien nie unter Wasseraufnahme in Ammoniak und entsprechende organische Säuren zerlegt werden oder mit Kalium Cyankalium bilden können. Wenn daher die von Berzelius vertretene Ansicht, dass die Alkaloïde gepaarte Ammoniakverbindungen seien, von irgend einem Theile der Alkaloïde mit Recht behauptet werden zu können schien, so waren es diese sauerstofffreien basischen Körper, die in allen ihren Verbindungsverhältnissen und in mehreren physischen Eigenschaften so viel Analogien mit dem Ammoniak zeigen, dass man das Ammoniak geradezu als den Repraesentanten dieser Körpergruppe aufstellen konnte. Bei einigen,

z. B. bei dem Thiosinamin, Sinamin und Thialdin, schien selbst die Darstellungsweise für die Ansicht von Berzelius zu sprechen. Allein so viel auch Gründe für diese Anschauungsweise aus den früher über diese Stoffe bekannten Thatsachen entlehnt werden konnten, so ist dieselbe doch durch mehrere vortreffliche Untersuchungen und Entdeckungen der neusten Zeit fast völlig widerlegt worden; nur für eine einzige Gruppe von sauerstoffhaltigen Alkaloïden dürfte sie noch beizubehalten sein. Namentlich sind es die Entdeckungen Hofmann's, welche zu folgender Theorie der organischen, stickstoffhaltigen Basen geführt haben. Wir haben schon unter den organischen Säuren und deren Derivaten eine Menge Fälle kennen gelernt, wo einzelne Atome Wasserstoff nicht blos durch andre Elemente, wie Chlor, Brom, Iod vertreten werden können (s. unter Substitutionstheorie S. 323), sondern auch durch zusammengesetzte Radicale, wie Cyan, Rhodan, Untersalpetersäure u. s. w. Man nimmt nun nicht blos an, sondern man vermag es durch verschiedene Mittel, an die Stelle von 1, 2 oder 3 Atomen Wasserstoff im Ammoniak zusammengesetzte Radicale zu setzen. Diese zusammengesetzten Stoffe, welche im Ammoniak die Stelle gewisser Aequivalente Wasserstoff vertreten, sind meistens Kohlenwasserstoffe, welche denen entsprechen oder identisch sind, die bereits unter den organischen Säuren erwähnt und unter den Halidbasen näher beschrieben sind. In folgenden Basen ist 1 Atom Wasserstoff des Ammoniaks vertreten durch 1 At. eines Radicals jener Halidbasen, die sich nur durch C_2H_2 von einander unterscheiden, also durch einen Stoff von der generellen Formel $C_{2n}H_{2n} + 1$; nennen wir dieses Radical X, so ist die allgemeine Formel dieser Gruppe von Alkaloïden = XHHN. Wir kennen davon bis jetzt:

Methylamin $C_2H_5N = C_2H_3 . H . H . N.$
Aethylamin $C_4H_7N = C_4H_5 . H . H . N.$
Propylamin $C_6H_9N = C_6H_7 . H . H . N.$
Butylamin $C_8H_{11}N = C_8H_9 . H . H . N.$
Amylamin $C_{10}H_{13}N = C_{10}H_{11} . H . H . N.$

Wir kennen ferner eine andre Gruppe von Kohlenwasserstoffen, welche wiederum in einer gewissen Beziehung zu der dritten Gruppe der oben beschriebenen Säuren stehen; jene Säuren betrachteten wir als Verbindungen von $C_nH_{n-7} . C_2O_3$. Die Radicale C_nH_{n-7} sind im isolirten Zustande meist unbekannt; man kennt aber ihre Verbindungen mit Wasserstoff als ölige Stoffe, aus denen auf die zum Theil schon oben erwähnte Weise die entsprechenden Alkaloïde dargestellt werden können, nämlich:

Phenylwasserstoff oder Benzol $= C_{12}H_5 \;.\; H.$
Toluol $= C_{14}H_7 \;.\; H.$
Xylol $= C_{16}H_9 \;.\; H.$
Cumol $= C_{18}H_{11} \;.\; H.$
Cymol $= C_{20}H_{13} \;.\; H.$

Bezeichnen wir die Gruppe dieser Kohlenwasserstoffe $C_n H_{n-7}$ mit Y, so ist die generelle Formel der hierher gehörigen Basen $= Y . H . H . N.$ Man hat sie daher Amidbasen genannt. Diese Alkaloïde unterscheiden sich ganz wie die der vorgenannten Gruppe und beide Arten von Kohlenwasserstoffen constant durch C_2H_2. Die bis jetzt bekannten Glieder dieser Gruppe sind:

Pyridin $= C_{10}H_3 \;.\; H \;.\; H \;.\; N.$
Phenylamin oder Anilin $= C_{12}H_5 \;.\; H \;.\; H \;.\; N.$
Toluidin $= C_{14}H_7 \;.\; H \;.\; H \;.\; N.$
Xylidin $= C_{16}H_9 \;.\; H \;.\; H \;.\; N.$
Cumidin $= C_{18}H_{11} \;.\; H \;.\; H \;.\; N.$
Cymidin $= C_{20}H_{13} \;.\; H \;.\; H \;.\; N.$

Diesen Basen schliesst sich das dem Anilin isomere Picolin und das dem Toluidin isomere Lutidin an, ausserdem aber das

Naphthalidin $= C_{20}H_7 \;.\; H \;.\; H \;.\; N.$

Aehnlich mögen constituirt sein:

Piperidin $= C_{10}H_9 \;.\; H \;.\; H \;.\; N.$
Benzidin $= C_{12}H_4 \;.\; H \;.\; H \;.\; N.$
Leukolin $= C_{18}H_5 \;.\; H \;.\; H \;.\; N.$
Naphthidin $= C_{10}H_3 \;.\; H \;.\; H \;.\; N.$
Coniin $= C_{17}H_{15} \;.\; H \;.\; H \;.\; N.$
Sparteïn $= C_{15}H_{11} \;.\; H \;.\; H \;.\; N.$

Diese Körper könnten indessen auch vielleicht Imidbasen sein, in welchen zwei At. Wasserstoff des Ammoniaks durch Kohlenwasserstoffe seltnerer Art vertreten wären; so ist z. B. Piperidin wahrscheinlich $C_4H_5 \;.\; C_6H_5 \;.\; H \;.\; N.$

Wenn aber diese Anschauungsweise der Constitution der genannten Alkaloïde noch zweifelhaft erscheinen möchte, so dürfte durch Hofmann's Entdeckung verschiedener Methoden, auch die andern Wasserstoffatome des Ammoniaks durch ähnliche Kohlenwasserstoffe zu ersetzen,

und somit neue Alkaloïde zu bilden, fast jeder Zweifel gehoben sein. Es kann also nicht nur das eine At. Wasserstoff durch X vertreten werden, sondern auch das zweite durch Y; ja es ist Hofmann sogar gelungen Alkaloïde zu erzeugen, in welchen alle 3 At. Wasserstoff des Ammoniaks durch solche Kohlenwasserstoffe vertreten sind, mögen diese einer und derselben oder verschiedenen Gruppen angehören. Solche Körper, in denen 2 At. Wasserstoff des Ammoniaks durch Kohlenwasserstoff vertreten sind, die also der Formel X.X.H.N oder X.Y.H.N entsprechen, Imidbasen, sind z. B. folgende:

Methylphenylamin	$= C_2H_3 . C_{12}H_5 . H . N.$
Aethylphenylamin	$= C_4H_5 . C_{12}H_5 . H . N.$
Amylphenylamin	$= C_{10}H_{11} . C_{12}H_5 . H . N.$
Methylaethylamin	$= C_2H_3 . C_4H_5 . H . N.$
Diaethylamin . .	$= C_4H_5 . C_4H_5 . H . N.$
Propylphenylamin	$= C_6H_7 . C_{12}H_5 . H . N.$
Aethyltoluidin .	$= C_4H_5 . C_{14}H_7 . H . N.$
Methylxylidin .	$= C_2H_3 . C_{16}H_9 . H . N.$

Basen, in welchen alle 3 At. Wasserstoff des Ammoniaks durch die genannten Kohlenwasserstoffe ersetzt worden sind, Nitrilbasen, kennen wir unter andern folgende:

Triaethylamin	$= C_4H_5 . C_4H_5 . C_4H_5 . N.$
Diaethylphenylamin . .	$= C_4H_5 . C_4H_5 . C_{12}H_5 . N.$
Methylaethylphenylamin	$= C_2H_3 . C_4H_5 . C_{12}H_5 . N.$
Diamylophenylamin . .	$= C_{10}H_{11} . C_{10}H_{11} . C_{12}H_5 . N.$
Amylaethylphenylamin .	$= C_{10}H_{11} . C_4H_5 . C_{12}H_5 . N.$
Dimethyltoluidin . . .	$= C_2H_3 . C_2H_3 . C_{14}H_7 . N.$

Da die genannten Kohlenwasserstoffe beider Gruppen sich durch gewisse Aequivalente von C_2H_2 unterscheiden, so ist von selbst ersichtlich, dass sich hierbei eine sehr grosse Anzahl isomerer oder richtiger metamerer Körper bilden müssen, z. B. Triaethylamin $= C_{12}H_{15}N$ und Methylamylamin $= C_{12}H_{15}N$

Es ist nun endlich noch gelungen, zum Beweise der Richtigkeit der von Berzelius für die Ammoniaksalze aufgestellten Ammoniumtheorie, dem Ammoniumoxyde entsprechende Verbindungen darzustellen, in welchen alle 4 At. Wasserstoff des Ammoniumoxyds (H_4NO) durch Methyl, Aethyl, Phenyl u. s. w. ersetzt sind; man hat daher solche Verbindungen Tetramethyl-, -aethyl-, -amylammoniumverbindungen genannt, zum Unterschiede der dem Ammoniak analogen *Amine*. Man erhält deren Iodverbindungen durch

Behandlung der Amine mit Iodaethyl, -methyl, -amyl u. s. w. Aus der Iodverbindung gewinnt man durch Silberoxyd das Tetramethylammoniumoxyd u. s. w. Diese Kohlenwasserstoffammoniumbasen unterscheiden sich meistens wesentlich von den ihnen entsprechenden Aminen. Sie sind tropfbarflüssig oder nur im Vacuo krystallisirbar, so stark alkalisch wie Kalihydrat, schmecken ätzend laugenhaft, machen die Haut schlüpfrig und lockern die Epidermis auf, ziehen aus der Luft Kohlensäure an, Fette werden dadurch ebenso leicht wie durch Aetzkali verseift, bilden mit Säuren meist krystallisirbare Salze, fällen Metalloxyde aus ihren Lösungen und verhalten sich dagegen fast ganz wie Kalilauge. Beim Erhitzen verflüchtigen sie sich nicht unzersetzt, sondern zerfallen in ein Triamin, in Wasser und einen dem ölbildenden Gase polymeren Kohlenwasserstoff. Durch die Nichtflüchtigkeit unterscheiden sich diese Ammoniumoxyde wesentlich von den Aminen, so auch die meisten durch ihre Löslichkeit, z. B. Aethylamin ist leicht löslich in Wasser, Diaethylamin etwas weniger leicht, Triaethylamin noch weniger löslich, dagegen ist das Tetraethylammoniumoxyd fast in jedem Verhältnisse im Wasser auflöslich. Auch in diesen Tetrammoniumoxyden brauchen nicht alle 4 At. Wasserstoff des Ammoniums durch einen und denselben Kohlenwasserstoff vertreten zu sein, so hat man z. B. Methylaethylamylophenylammoniumoxyd = (Me Ae Am Phe) N . O = $C_2 H_3$. $C_4 H_5$. $C_{10} H_{11}$. $C_{12} H_5$. N . O.

An diese Stoffe schliesst sich noch eine andere Art flüchtiger, sauerstofffreier Alkaloïde an, deren innere Constitution weniger genau erforscht ist; sie enthalten mehr als 1 At. Stickstoff und sind folgende:

Nicotin . .	= $C_{20}H_{14}N_2$.
Amarin . .	= $C_{42}H_{18}N_2$.
Lophin . .	= $C_{46}H_{16}N_2$.
Sinamin . .	= $C_8 H_6 N_2$.
Kyanaethyn	= $C_{18}H_{15}N_3$.
Melamin . .	= $C_6 H_6 N_6$.

Die schwefelhaltigen und selenhaltigen Alkaloïde sind mehr als Analoga der sauerstoffhaltigen zu betrachten; sie sind folgende:

Thiosinamin	$C_8 H_8 N_2 S_2$.
Thialdin . .	$C_{12}H_{13}N S_4$.
Selenaldin .	$C_{12}H_{13}N Se_4$.

Die meisten dieser sauerstofffreien Alkaloïde sind Kunstproducte, d. h. finden sich nicht praeformirt in der Natur vor, ausser Nicotin und Coniin.

Tropfbarflüssig sind bei gewöhnlicher Temperatur die der ersten, zweiten und dritten Gruppe angehörigen Alkaloïde, die übrigen sind fest und krystallisirbar; die meisten haben einen widrigen Geruch und brennend scharfen Geschmack, sind in Wasser wenig oder nicht löslich, leicht in Alkohol, am besten in Aether, fetten und flüchtigen Oelen, reagiren auf Pflanzenfarben, ausser Cumidin, Naphthalidin, Lophin, Thiosinamin, Thialdin und Selenaldin. Ihre Salze sind meist krystallisirbar und leicht löslich. Mit Platinchlorid gehen sie sämmtlich unlösliche oder schwerlösliche krystallisirbare Verbindungen ein.

Einige dieser Alkaloïde (jedoch nur die Minderzahl derselben) können Cyan als Copula aufnehmen und behalten dann völlig ihre basische Natur. In einigen kann ein Aeq. Wasserstoff durch NO_4 vertreten werden, ohne dass sie viel von ihrer Basicität verlieren, z. B. Anilin, Cumidin. Werden die Alkaloïde der ersten Gruppe mit salpetrigsauren Salzen behandelt, so werden sie ähnlich den Amiden zersetzt; es entweicht Stickstoff und bildet sich eine salpetrigsaure Halidbasis, z. B. salpetrigsaures Aethylamin $C_4H_7N + 2\ NO_3 = C_4H_5O\ .\ NO_3 + 2\ HO + 2\ N$.

Die natürlich vorkommenden flüchtigen Pflanzenbasen erhält man durch Destillation der Pflanzenextracte mit Kalilauge oder Kalkhydrat und Wasser; schüttelt man das Destillat mit Aether, so geht das Alkaloïd meist in den Aether über; dieser hinterlässt es beim Abdampfen; es muss aber dann durch Umkrystallisiren eines leicht krystallisirbaren Salzes, durch Thierkohle u. s. w. noch gereinigt werden.

Viele der künstlich erzeugten sauerstofffreien Alkaloïde sind Producte der trocknen Destillation stickstoffhaltiger Substanzen mit oder ohne gleichzeitige Anwendung von ätzendem, fixem Alkali, z. B. Anilin, Butylamin, Picolin, Leukolin. Mehrere derselben werden aus den oben erwähnten Kohlenwasserstoffen: Toluol u. s. w., nachdem in ihnen 1 Aeq. H durch 1 Aeq. NO_4 ersetzt worden ist, dargestellt, indem die entstandenen Nitroverbindungen: Nitrotoluid u. s. w., in Alkohol gelöst, mit Ammoniak versetzt und überschüssig Schwefelwasserstoff in die Lösung geleitet wird, wobei sich Schwefel abscheidet, der aber dabei nicht mit in die Verbindung eingeht; z. B. Anilin, Toluidin, Cumidin, Naphthalidin und Naphthidin.

Andere werden aus sauerstofffreien, aber stickstoffhaltigen Körpern durch Ammoniak und Schwefelwasserstoff dargestellt, z. B. Benzidin.

Die erste Gruppe der Alkaloïde wird theils aus den Verbindungen der Oxyde der dahin gehörigen Kohlenwasserstoffe mit Cyansäure oder Cyanur-

säure, d. h. aus cyansaurem Methyloxyd, cyanursaurem Aethyloxyd u. s. w., durch Destillation mit kaustischem Kali erhalten, oder man stellt sie auch dar, indem man die Amide der ersten Gruppe oben beschriebener Säuren in ähnlicher Weise mit Aetzkali behandelt, oder endlich wenn man die Bromverbindungen jener Halidbasenradicale (jener Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n+1}$) mit Ammoniak längere Zeit in der Wärme und unter höherem Druck digerirt.

Jene Alkaloïde, in welchen mehr als 1 At. Wasserstoff durch einen Kohlenwasserstoff ersetzt sind, werden durch Digestion der bereits bestehenden einfachen Alkaloïde mit den Bromüren oder Iodüren der betreffenden Kohlenwasserstoffe dargestellt.

Erste Gruppe flüchtiger Alkaloïde
$= C_n H_{n+3} N$.

Methylamin. C_2H_5N.

Diese Basis, welche auch mit dem Namen *Formylin* belegt wurde, entsteht nicht blos durch Einwirkung von Kalihydrat auf cyansaures Methyloxyd oder auf das Amid der Essigsäure (im erstern Falle: $C_2H_3O \,.\, C_2NO + 2HO + 2KO = 2KO.CO_2 + C_2H_5N$, im zweiten: $C_4H_5NO_2 + 2KO.HO = 2KO.CO_2 + C_2H_5N + 2H$), sondern auch bei der Zersetzung des Caffeïns durch Chlor, oder des Morphiums durch Kalihydrat, bei der Zersetzung des Albumins sowohl durch Chlor als durch Kalihydrat, sowie überhaupt bei der trocknen Destillation thierischer Stoffe.

Aus der salzsauren Verbindung durch Kalkhydrat gewonnen, bildet das Methylamin ein farbloses, coërcibles Gas, welches schon wenige Grade unter 0 sich zu einer farblosen höchst beweglichen Flüssigkeit verdichtet, spec. Gewicht des Gases = 1,081; es riecht sehr stark nach Ammoniak und schmeckt kaustisch, bräunt Curcumaepigment, wird von Wasser auf das Heftigste absorbirt; Wasser von 12,5° verdichtet das 1150fache Volumen dieses Gases; es lässt sich entzünden und verbrennt mit gelblicher, fahler Flamme; wird Kalium in ihm erhitzt, so zerfällt es in Cyan und reines Wasserstoffgas. Seine wässrige Lösung verhält sich gegen die meisten Metallsalze, wie Aetzammoniak, namentlich gegen Silber-, Kupfer-, Quecksilberoxyd- und Oxydulsalze, allein die aus Lösungen von Nickel-, Kobalt- und Kadmiumsalzen dadurch bewirkten Niederschläge werden im Ueber-

schusse desselben nicht wieder aufgelöst, während dies bekanntlich beim Ammoniak der Fall ist. Chlorsilber wird sehr leicht von Methylamin aufgelöst. Durch glühende Röhren geleitet zerfällt das Methylamin in Blausäure, Ammoniak, Sumpfluft und Wasserstoffgas ($3\ C_2H_5N = H_3N.HC_2N + HC_2N + 2\ CH_2 + 6\ H$). Durch salpetrige Säure zerfallen diese Körper in Stickstoff, Wasser und die Oxyde gewisser Kohlenwasserstoffe.

Mit *Salzsäure* giebt das Methylamin ein in irisirenden Blättchen krystallisirbares Salz, $C_2H_5N\ .\ HCl$, welches an der Luft zerfliesst, beim Trocknen Perlmutterglanz annimmt und erst über 100° schmilzt; mit *Platinchlorid* giebt es schön gelbe Schuppen, $C_2H_5N\ .\ HCl + PtCl_2$.

Iod- und bromwasserstoffsaures Methylamin sind sehr zerfliessliche Salze.

Salpetersaures Methylamin, $C_2H_5N\ .\ NO_5\ .\ HO$, krystallisirt in durchsichtigen, sehr zerfliesslichen Prismen.

Schwefelsaures Methylamin, $C_2H_5N\ .\ SO_3\ .\ HO$, ist nicht krystallisirbar, unlöslich in Alkohol. Bringt man dieses Salz mit cyansaurem Kali zusammen, so bildet sich nicht cyansaures Methylamin, sondern (wie aus cyansaurem Kali und schwefelsaurem Ammoniak Harnstoff) *Methylharnstoff*, $C_2(H_3\ .\ C_2H_3)N_2O_2$, welcher mit Salpetersäure eine krystallinische Verbindung eingeht.

Mit Kohlensäure verbindet sich diese Basis in mehreren Verhältnissen.

Oxalsaures Methylamin krystallisirt äusserst schwierig.

Methyloxamid, $C_2H_3\ .\ HN\ .\ C_2O_2$, bildet sich ebensowohl durch trockne Destillation des oxalsauren Methylamins, als durch Einwirkung von Methylamin auf Oxalaether. Erhitzt man das leicht krystallisirbare, saure oxalsaure Methylamin auf 160°, so bildet sich *Methyloxaminsäure*, $C_4H_4NO_2\ .\ C_2O_3$.

Wird Methylaminlösung mit Platinchlorür in Berührung gebracht, so bildet sich eine dem grünen Magnus'schen Salze (Platinchlorür-Ammoniak: $H_3N\ .\ PtCl$ oder salzsaures Platinamin: $H_2PtN\ .\ HCl$, vergl. S. 179) analoge Verbindung (vielleicht *salzsaures Platinmethylamin*, $H\ .\ Pt\ .\ C_2H_3\ .\ N$); aus dieser Verbindung können Analoga der Gros'schen und der Reiset'schen Basis (vergl. S. 180) dargestellt werden.

Beim Erhitzen von Methylamin mit Kalium scheint anfangs nur 1 At. Wasserstoff ausgetrieben und dieses durch Kalium substituirt zu werden, so dass sich eine Verbindung bildet von der Zusammensetzung $= K\ .\ H\ .\ C_2H_3\ .\ N$.

Lässt man Iod auf Methylamin einwirken, so bildet sich *Biiodmethylamin*, $C_2(H_3I_2)N$.

Behandelt man eine gesättigte Ammoniaklösung in einer zugeschmolzenen Röhre mit Iodmethyl, so bilden sich 5 Basen, nämlich *Ammoniumiodid*, $H_4N\ .\ I$, *Methylammoniumiodid*, $(C_2H_3\ .\ H_3)N\ .\ I$, *Dimethylammoniumiodid*, $(Me_2H_2)N.I$, *Trimethylammoniumiodid*, $(Me_3H)N\ .\ I$, und *Tetramethylammoniumiodid*, Me_4NI. Das letztere ist schwerer löslich als die 4 erstern Iodide und scheidet sich daher zuerst in Krystallen aus, schmeckt sehr bitter, ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben, wenig löslich in absolutem Alkohol, gar nicht in Aether. Mit Silberoxyd behandelt, giebt es *Tetramethylammoniumoxydhydrat*, $Me_4NO\ .\ HO$, ist sehr stark alkalisch, kann im Vacuo krystallinisch erhalten werden, zieht heftig Wasser und Kohlensäure an; liefert mit Säuren krystallisirbare Salze; das Chlorplatinsalz krystallisirt in tieforangefarbenen Oktaëdern.

Das Trimethylamin findet sich in der Lake eingesalzener Fische, im Spiritus alter Muskelspirituspraeparate; da es dem Propylamin isomer ist ($C_2H_3 . C_2H_3 . C_2H_3 . N = C_6H_9N$), so ist es mit diesem oft verwechselt worden.

Aethylamin. C_4H_7N.

Dasselbe wird analog den andern Basen dieser Gruppe aus cyansaurem Aethyloxyd oder dem Amid der Metacetonsäure mittelst Kalihydrat dargestellt, kann aber auch erhalten werden durch Erhitzen von aethaminschwefelsaurem Baryt oder Bleioxyd mit starken Säuren oder besser mit Kalilauge, oder endlich auch dadurch, dass man Ammoniak längere Zeit oder unter starkem Druck (in hermetisch verschlossenen Gefässen bei 100°) auf überschüssiges Bromaethyl einwirken lässt und nachher das gebildete bromwasserstoffsaure Aethylamin durch Kali zerlegt. Es bildet sich auch bei der trocknen Destillation der meisten thierischen Stoffe.

Diese Basis ist unter + 18° flüssig, siedet aber schon bei + 18,7°, specifisches Gewicht der Flüssigkeit bei + 8° 0,6964. Dichtigkeit des Gases = 1,5940, entzündet verbrennt es mit gelblicher Flamme; mit Wasser bildet es eine dem Aetzammoniak höchst ähnliche, alkalisch riechende und reagirende Flüssigkeit, welche alle Metallsalze, auch die der Talkerde, fällt; Kupferoxydsalze werden erst blau praecipitirt, im Ueberschuss des Aethylamins aber mit lasurblauer Farbe wieder aufgelöst; Nickelsalze werden dadurch grün, aber permanent gefällt; Alaunerdsalze werden gallertartig gefällt, aber im Ueberschuss des Aethylamins wieder aufgelöst (also gegen Nickel- und Alaunerdesalze verhält sich das Aethylamin gerade umgekehrt, wie Aetzammoniak).

Ammoniak wird durch Aethylamin aus seinen Salzen ausgetrieben; durch glühende Röhren geleitet zerfällt das Aethylamin in Ammoniak, Blausäure, Wasserstoff und etwas Kohlenwasserstoff. Durch Einwirkung von Chlor wird es in salzsaures Aethylamin und in ein *Bichloraethylamin* = $C_4H_5Cl_2N$ verwandelt; dieses Bichloraethylamin wird durch Aetzkali in Ammoniak und *Essigsäure* zersetzt ($C_4H_5Cl_2N + 3\,KO + HO = KO . C_4H_3O_3 + H_3N + 2\,KCl$). Die Aethylaminsalze zerfallen durch Behandlung mit salpetrigsauren Salzen in Stickstoff, Wasser und salpetrigsaures Aethyloxyd (s. oben S. 377).

Salzsaures Aethylamin, $\overset{+}{Ae} . HCl$, krystallisirt aus alkoholischer Lösung in breiten, farblosen Blättern ohne Wasser, schmilzt bei 76° bis 80°, bei 315° bis 320° sublimirt es, durch Sublimation verliert es seine leichte Schmelzbarkeit, so dass es selbst bei 260° nur unvollkommen schmilzt. Mit Platinchlorid bildet es goldgelbe, in Wasser lösliche Schuppen.

Mit Kohlensäure bildet es eine wasserhaltige und eine wasserfreie Verbindung.

Schwefelsaures Aethylamin, $\overset{+}{Ae} . SO_3 . HO$, ist nicht krystallisirbar, zerfliesslich, in Alkohol leicht löslich.

Salpetersaures Aethylamin, $\overset{+}{Ae} . NO_5 . HO$, schwer krystallisirbar, zerfliesslich.

Gegen Platinchlorür verhält sich Aethylamin ganz wie Methylamin und giebt daher dem Magnus'schen Salze und bei weiterer Behandlung der Gros'schen und Reiset'schen Basis analoge Stoffe.

Oxalsaures Aethylamin, $\overset{+}{Ae}\ \overset{-}{O}$, krystallisirt in geraden rhombischen Prismen, verliert beim Erhitzen 2 At. Wasser und bildet *Aethyloxamid*, $C_6H_6NO_2$; letzteres krystallisirt in Nadeln, ist unzersetzt sublimirbar, leichter in Alkohol als in Wasser löslich. *Aethyloxaminsäure* entsteht, wenn oxalsaures Aethylamin mit überschüssiger Oxalsäure auf 186^0 erhitzt wird.

Diaethylamin, $C_8H_{11}N$ ($= C_4H_5 . C_4H_5 . H . N$), wird erhalten, wenn Aethylamin mit überschüssigem Bromaethyl behandelt und aus dem entstandenen bromwasserstoffsauren Salze durch Kalihydrat getrennt und abdestillirt wird; eine farblose, flüchtige, entzündliche Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction; mit Platinchlorid giebt das salzsaure Salz eine orangerothe, krystallisirbare Verbindung.

Triaethylamin, $C_{12}H_{15}N$ ($= C_4H_5 . C_4H_5 . C_4H_5 . N$), durch Erwärmen des Diaethylamins mit Bromaethyl darstellbar; leichte, farblose, stark alkalische Flüssigkeit, minder flüchtig und entzündlich als Diaethylamin. Die Platinverbindung krystallisirt in sehr grossen, rhombischen Formen.

Um Ammoniak, Methylamin und Aethylamin von einander zu trennen, verwandelt man das Gemenge in salzsaure Salze, aus welchem absoluter Alkohol nur salzsaures Methylamin und Aethylamin aufnimmt; um letztere zu trennen, verwandelt man sie in schwefelsaure Salze, von denen das Aethylaminsalz, nicht aber das Methylaminsalz, durch absoluten Alkohol gelöst wird.

Tetraethylammonium, $C_{16}H_{20}N$ oder Ae_4N entsprechend dem H_4N.

Tetraethylammoniumoxydhydrat, $Ae_4N . O . HO$, wird aus dem Tetraethylammoniumiodid durch Digestion mit Silberoxyd dargestellt; dieser Körper krystallisirt im Vacuo, stimmt mit dem Kalihydrat aufs vollkommenste überein, hat einen ätzenden und sehr bittern Geschmack, reagirt stark alkalisch, macht die Haut schlüpfrig und lockert die Epidermis auf; die Krystalle sind äusserst zerfliesslich und ziehen Kohlensäure schnell aus der Luft an; Fette werden dadurch ebenso leicht, wie durch Kalilauge, verseift, und bilden damit schöne Seifen, Oxalsäureaether wird dadurch, wie durch Kali, in Oxalsäure und Alkohol zersetzt; bei der Trommer'schen Zuckerprobe kann es dem Aetzkali substituirt werden. Die Metallsalze werden dadurch ganz wie durch Aetzkali gefällt und sind im Ueberschuss des Fällungsmittels gerade so löslich oder unlöslich, wie im Kali. In Lösung befindlich lässt sich dieser Körper lange Zeit unzersetzt im Sieden erhalten, bei starkem Eindampfen zersetzt er sich jedoch in Triaethylamin, Wasser und ölbildendes Gas ($C_{16}H_{20}NO . HO = 2\,HO + C_{12}H_{15}N + C_4H_4$).

Die Salze dieses Körpers sind, soweit bekannt, alle krystallisirbar und mit Ausnahme des kohlensauren Salzes zerfliesslich. Das phosphorsaure Salz ist so stark alkalisch, wie das gewöhnliche phosphorsaure Natron.

Tetraethylammoniumiodid, $Ae_4NI = C_{16}H_{20}NI$, entsteht, wenn man zu wasserfreiem Iodaethyl über Kalihydrat getrocknetes Aethylamin bringt; die gemischte Flüssigkeit erstarrt zu einer weissen Krystallmasse; in Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt und dann kalt der Selbstverdunstung überlassen,

scheidet es sich in grossen, farblosen Krystallen aus; es ist in Wasser und Alkohol löslich, nicht in Aether, wird weder durch kalte noch siedende Kalilauge zersetzt. Gegen Metallsalze verhält es sich ganz wie Iodkalium, man kann daher beliebig hieraus die salpetersauren, schwefelsauren, phosphorsauren Salze des Tetraethylammoniumoxyds darstellen.

Das Platinsalz, $Ae_4NCl \,.\, PtCl_2$, krystallisirt in orangegelben Oktaëdern, löst sich wenig in Wasser, noch weniger in Alkohol, gar nicht in Aether; das Goldsalz, $Ae_4NCl \,.\, AuCl_3$, ist ein citronengelbes, krystallinisches Pulver, in Wasser und selbst in Salzsäure wenig löslich. Die Quecksilberchloridverbindung, $Ae_4NCl \,.\, 5\, HgCl$, krystallisirt in fettglänzenden Platten.

Methylotriaethylammoniumiodid, $C_{14}H_{18}NI = (Ae_3Me)NI$, aus Triaethylamin und Iodmethyl erhalten, ist krystallinisch, ausserordentlich löslich in Wasser, schmeckt äusserst bitter, ohne Reaction auf Pflanzenfarben; durch Behandlung mit Silberoxyd bildet sich die entsprechende stark kaustische Basis, welche mit den gewöhnlichen Säuren gut krystallisirbare Salze giebt.

Propylamin. C_6H_9N.

Dasselbe bildet sich bei der trocknen Destillation thierischer Stoffe; beim Zersetzen von Narkotin mit Kalihydrat destillirt diese auch *Oenylamin* genannte Base über als farblose Flüssigkeit von stechend ammoniakalischem Geruche und beissendem Geschmacke; praeformirt soll sie auch im *Chenopodium vulvaria* vorkommen, sowie im Mutterkorn. Indessen ist es noch nicht entschieden, ob auch diese Producte und Educte nicht Trimethylamin sind, gleich der aus der Heringslake erhaltenen, früher auch für Propylamin erklärten Base. Die so erhaltene Base ist übrigens von stark alkalischer Reaction, bildet mit Schwefelsäure und Salzsäure krystallisirbare, in Wasser und Alkohol lösliche Salze; das salzsaure Salz, welches in langen Prismen krystallisirt, zerfliesslich ist und nach Kabeljau riecht, giebt mit Platinchlorid hellorangegelbe Krystalle, welche in Alkohol unlöslich sind, leicht in heissem, wenig in kaltem Wasser.

Butylamin. $C_8H_{11}N$.

Diese Basis, auch *Petinin* genannt, ist bis jetzt nur bei der trocknen Destillation leimgebender Gewebe gefunden und dargestellt worden; sie ist die flüchtigste von den Basen, die sich bei der Darstellung des sog. Knochenöls bilden. Es wird aus dem Gemenge von basischen Körpern und Ammoniak durch fractionirte Destillation gewonnen, oder aus cyanursaurem Kali und schwefelsaurem Butyloxydkali.

Farblose, dünnflüssige, stark lichtbrechende Flüssigkeit von stechend scharfem Geruch und Geschmack, siedet bei 79°, löst sich leicht in Wasser,

Alkohol und Aether, bläut rothes Lakmus, giebt mit Platinchlorid und Quecksilberchlorid lösliche Doppelverbindungen, fällt Eisenoxyd aus seinen Salzen; seine Salze sind leicht krystallisirbar, luftbeständig, löslich.

Von Chlorkalk wird es nicht gefärbt, aber zersetzt. Durch salpetrige Säure zerfällt es in Wasser, Stickstoff und eine salpetrigsaure Halidbase.

Salzsaures Butylaminplatinchlorid, $\overset{+}{B}$. HCl + $PtCl_2$, goldgelbe, dem Iodblei ähnliche, in kaltem Wasser wenig lösliche Krystallschuppen.

Amylamin. $C_{10}H_{13}N$.

Diese Basis, auch *Valeramin* genannt, wird aus cyansaurem und cyanursaurem Amyloxyd durch Zersetzung mittelst Kali erhalten; sie ist tropfbarflüssig, farblos, schmeckt brennend bitter, spec. Gewicht bei 18° = 0,7503, riecht stark ammoniakalisch, siedet bei 95°, entzündlich, verbrennt mit leuchtender Flamme, zieht an der Luft Kohlensäure an, fällt Kupferoxydsalze und löst sie im Ueberschuss mit blauer Farbe auf; Chlorsilber wird von ihr aufgelöst. Ausserdem werden noch Platin, Gold und Alaunerdesalze vom Amylamin so zerlegt, dass der Niederschlag sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder löst; alle andern Metallsalze fällt es permanent.

Salzsaures Amylamin bildet luftbeständige, weisse, fettig anzufühlende Schuppen, leicht in Wasser und Alkohol löslich, bildet mit Platinchlorid goldgelbe, in Wasser lösliche Schuppen. Bei Behandlung mit salpetrigsaurem Kali zerfällt es in Stickstoff, Wasser und salpetrigsaures Amyloxyd.

Amyloxamid entsteht aus Amylamin und oxalsaurem Aethyloxyd, krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln, die bei 139° schmelzen, unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol.

Diamylamin, $C_{20}H_{23}N = Am_2HN$, bildet sich bei Einwirkung von Bromamyl auf Amylamin in der Kälte; es ist ein leichtes Oel, in Wasser wenig löslich, siedet bei 170°, bildet mit den Säuren gut krystallisirbare Salze, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind. Das salzsaure Salz ist im Wasser fast unlöslich, während dessen Platinverbindung ziemlich leicht löslich ist.

Triamylamin, $C_{30}H_{33}N = Am_3N$, entsteht theils durch Behandlung von Diamylamin mit Bromaethyl, theils durch Zersetzung des Tetramylammoniumoxyds; ist dem Diamylamin sehr ähnlich, siedet bei 257°.

Tetramylammoniumiodid, $C_{40}H_{44}NI$, entsteht aus Triamylamin und Iodamyl oder wenn eine concentrirte Ammoniaklösung mit überschüssigem Iodamyl im Sieden erhalten wird. Dieser Körper ist krystallisirbar, von bitterm Geschmack. Mit Silberoxyd digerirt liefert es das

Tetramylammoniumoxyd, $Am_4NO . HO$, ölige Flüssigkeit, die mit Wasser krystallisiren kann, überaus bitter und alkalisch, schwer löslich in Wasser;

aus der wässrigen Lösung wird es durch Kali in Tropfen ausgeschieden. In der Wärme zerfällt es in Wasser, Triamylamin und Amylen ($C_{40}H_{44}NO \cdot HO = 2 HO + C_{30}H_{33}N + C_{10}H_{10}$). Es bildet schön krystallisirbare Salze.

Amylotriaethylammonium, $C_{22}H_{26}N = (Ae_3Am)N$.

Amylotriaethylammoniumiodid, $(Ae_3Am)NI$, entsteht durch Einwirkung von Triaethylamin auf Iodamyl, grosse Krystalle, stark fettglänzend und fettig anzufühlen, in Wasser und Weingeist sehr löslich, nicht in Aether; von sehr bitterm Geschmack; auf Zusatz von Alkalien scheidet es sich aus der wässrigen Lösung in Oeltropfen aus, die bald zu Krystallen erstarren. Durch Behandlung dieses Iodids mit Silberoxyd bildet sich das

Amylotriaethylammoniumoxyd, $(Ae_3Am)NO \cdot HO$, ist nicht krystallisirbar, syrupartig, von bitterm und kaustischem Geschmacke, mit Salpetersäure und Salzsäure bildet es krystallisirbare, mit andern Säuren gummiartige Salze. Bei der trocknen Destillation zersetzt es sich in Wasser, ölbildendes Gas und Diaethylamylamin, $(Ae_3Am)NO \cdot HO = 2 HO + C_4H_4 + (Ae_2Am)N$.

Diaethylamylamin, $(Ae_2Am)N$, von eigenthümlichem Geruch und etwas bitterm Geschmack, leichter als Wasser, siedet bei 154°, in Wasser wenig löslich, schwach alkalisch. Die Salze sind krystallisirbar, aber zerfliesslich.

Methylodiaethylamylammoniumiodid, $(Me\,Am\,Ae_2)NI$, entsteht beim Zusammentreten von Diaethylamylamin mit Iodmethyl; es ist fest, leicht löslich in Wasser, von bitterm Geschmack, wird aus der wässrigen Lösung in allmählich erstarrenden Tropfen ausgeschieden. Mit Silberoxyd behandelt, liefert es das entsprechende Oxyd, welches in Wasser zu einer kaustischen Lauge löslich ist und mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure krystallisirbare Salze bildet. Beim Erhitzen zersetzt sich dieses Oxyd in Wasser, ölbildendes Gas und Methylaethylamylamin, $(Me\,Ae_2\,Am)NO \cdot HO = 2 HO + C_4H_4 + (Me\,Ae\,Am)N$.

Methylaethylamylamin, $(Me\,Ae\,Am)N$, farbloses durchsichtiges Oel, von angenehm aromatischem Geruche und Geschmacke, siedet bei 135°, löslich in Wasser, alkalischer Reaction, vereinigt sich langsam mit Säuren.

Flüchtige Alkaloide zweiter Gruppe.

$$= C_n H_{n-5} N.$$

Pyridin. $C_{10}H_5N$.

Aus den Destillationsproducten der Knochen und andrer thierischer Materien erhält man neben den früher erwähnten flüchtigern Ammoniakbasen beim Sieden über 120° zwei andre Basen, von welchen die eine das Pyridin ist. Dasselbe bildet eine farblose Flüssigkeit, welche bei etwa 120° siedet; riecht stechend, löst sich in Wasser in jedem Verhältnisse, eben so in fetten und aetherischen Oelen, bildet mit Säuren unter Wärmeentwicklung sehr lösliche Salze. Das salzsaure Salz bildet mit Platinchlorid eine in siedendem Wasser und Alkohol ziemlich lösliche Verbindung, $C_{10}H_5N \cdot HCl + PtCl_2$.

25

Phenylamin. $C_{12}H_7N$.

Diese Basis, welche gewöhnlich **Anilin**, früher aber auch *Kyanol*, *Benzidam* und *Krystallin* genannt wurde, findet sich in der organischen Natur nirgends praeformirt, kann aber auf sehr verschiedene Weise gebildet und dargestellt werden; aus dem Steinkohlentheeröl erhält man es durch Schütteln mit Salzsäure; die saure Flüssigkeit wird mit Kalkmilch versetzt und destillirt, zuerst geht das Anilin und später das Leukolin über; das Anilin bildet sich rein durch Erhitzen der Anthranilsäure oder durch Schmelzen von Isatin mit Kalihydrat ($C_{16}H_5NO_4 + 4(KO . HO) = C_{12}H_7N + 4(KO . CO_2) + 2 H$); behandelt man Nitrobenzid mit Schwefelwasserstoff oder Alkohol, Zink und Salzsäure, so bildet sich ebenfalls Anilin ($C_{12}H_5NO_4 + 6 HS = 6 S + 4 HO + C_{12}H_7N$ oder $C_{12}H_5NO_4 + 6 Zn + 2 HO = 6 ZnO + C_{12}H_7N$). Es entsteht auch durch Erhitzen von phenylsaurem Ammoniak im hermetisch verschlossenen Raume bei $+ 200^0$ bis 300^0, oder wenn Salicylamid oder Protonitrobenzoën über rothglühenden Kalk geleitet wird.

Das *Anilin* ist eine ölartige Flüssigkeit, vollkommen farblos, stark lichtbrechend, von aromatischem Geruche; spec. Gew. = 1,020, bleibt bei $- 20^0$ noch dünnflüssig, verdunstet bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell, siedet bei $+ 182^0$, in Wasser wenig löslich, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse; färbt sich an der Luft gelb und verharzt; löst Phosphor und Schwefel auf; Georginenpapier wird dadurch grün gefärbt, es coagulirt Eiweiss; eine Lösung von unterchlorigsaurer Kalkerde wird durch wenige Tropfen veilchenblau gefärbt, durch Salpetersäure indigblau; mit verdünnter Chlorsäure giebt es schwarze oder grünblaue Fällungen; durch Salpetersäure wird es in Pikrinsäure verwandelt. Wird ein Phenylaminsalz mit salpetrigsaurem Kali behandelt, so bildet sich Stickstoff, Wasser und *Phenylsäure*, $C_{12}H_7N + NO_3 = 2 N + C_{12}H_5O . HO + HO$. Es wirkt auf Thiere sehr giftig, ist eine ziemlich starke Salzbasis und giebt mit Säuren krystallisirbare Salze.

Methylphenylamin, *Methylanilin*, $C_{14}H_9N$ ($=C_2H_3 . C_{12}H_5 . H . N$), aus Brom- oder Iodmethyl und Anilin entstanden, bildet ein durchsichtiges Oel von eigenthümlichem Geruche, siedet bei 192^0; die Platinverbindung bildet blassgelbe Krystallschuppen.

Aethylophenylamin, **Aethylanilin**, $C_{16}H_{11}N$ ($=C_4H_5 . C_{12}H_5 . H . N$), entsteht als bromwasserstoffsaures Salz durch Einwirkung von überschüssigem, trocknem Bromaethyl auf wasserfreies Anilin; farblose, durchsichtige, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die sich an der Luft schnell bräunt, siedet bei 204^0,

spec. Gewicht = 0,954 bei 18°, bildet ein langsam in langen Nadeln krystallisirendes Salz.

Diaethylophenylamin, Diaethylanilin, $C_{20}H_{15}N$ (=$C_4H_5 . C_4H_5 . C_{12}H_5 . N$), entsteht durch Behandlung von Aethylanilin mit überschüssigem Bromaethyl; völlig klare, farblose Flüssigkeit, an der Luft unveränderlich; spec. Gewicht bei 18° = 0,939, siedet bei 213, 5°.

Methylaethylphenylamin, $C_{18}H_{13}N$ (=$C_2H_3 . C_4H_5 . C_{12}H_5 . N$), bildet sich nach zweitägigem Erhitzen von Aethylanilin und Iodmethyl; ölige Flüssigkeit, die nur mit Bromwasserstoffsäure ein krystallisirbares Salz giebt; selbst die Platinverbindung ist ölig.

Amylphenylamin, $C_{22}H_{17}N$ (=$C_{10}H_{11} . C_{12}H_5 . H . N$), entsteht durch Mischen von Anilin mit überschüssigem Bromamyl; farblose Flüssigkeit von angenehmem Rosengeruche, beim Erhitzen aber fuselölig riechend; siedet bei 258°, giebt mit Salzsäure und Bromwasserstoffsäure sehr schwer lösliche Salze von eigenthümlichem Fettglanz; das Platinsalz schwer krystallisirbar, meist von salbenartiger Consistenz.

Diamylphenylamin, $C_{32}H_{27}N$ (=$C_{10}H_{11} . C_{10}H_{11} . C_{12}H_5 . N$), farblose Flüssigkeit, welche bei 277° siedet; die Salze sind sehr schwerlöslich, fettglänzend.

Amylaethylphenylamin, $C_{26}H_{21}N$ (=$C_4H_5 . C_{10}H_{11} . C_{12}H_5 . N$), entsteht in Folge zweitägiger Einwirkung von Bromaethyl auf Amylanilin oder Bromamyl auf Aethylanilin; farbloses Oel, welches bei 262° siedet, bildet mit Salpetersäure, Bromwasserstoffsäure und Platinchlorid gut krystallisirbare Salze.

Methylamylophenylamin, $C_{24}H_{19}N$ = MeAmPheN, entsteht durch Erhitzen des Methylaethylamylophenylammoniumoxydhydrats, bildet ein Oel von angenehmem Geruche, in Wasser fast unlöslich, bildet mit Chlorplatin ein krystallisirbares Salz.

Triaethylophenylammoniumiodid, (Ae_3Phe)NI, aus Diaethylanilin und Iodaethyl gewonnen, ist krystallisirbar und bildet mit Silberoxyd: Iodsilber und *Triaethylophenylammoniumoxydhydrat*, (Ae_3Phe) NO . HO, von bitterm Geschmack, alkalischer Reaction, in Wasser löslich; die salzsaure Verbindung giebt mit Platinchlorid eine blassgelbe Verbindung, die in Wasser sehr wenig löslich, in Alkohol und Aether ganz unlöslich ist.

Methylaethylamylophenylammoniumiodid, (MeAeAmPhe)NI, bildet sich bei Behandlung von Aethylamylphenylamin mit Iodmethyl, giebt mit Silberoxyd digerirt die Sauerstoffverbindung, welche stark basische Eigenschaften besitzt und sich beim Erhitzen in Wasser, ölbildendes Gas und das oben erwähnte Methylamylophenylamin verwandelt.

Im Anilin können nun aber die 2 Aeq. Wasserstoff, die wir nach Hofmann's Theorie als dem Ammoniak angehörig ansehen, nicht blos durch solche Kohlenwasserstoffe, wie die eben angeführten, ersetzt werden, sondern auch durch jene sauerstoffhaltigen Körper, welche den Säuren — 1 At. Sauerstoff entsprechen, d. h. also jene Körper, die man in den Amiden mit H_2N verbunden ansieht. Es ist jedoch wohl auch in Bezug auf diese Verbindungen besser, wenigstens vorläufig noch die früher bei den Amiden beibehaltene Anschauungsweise festzuhalten, so dass wir den Amiden analoge Anilide annehmen; so entsteht z. B. Oxanilid (analog dem Oxamid) aus dem oxalsaurem Anilin nach folgender Gleichung: $C_{12}H_7N . C_2O_3 . HO - 2\ HO = C_{12}H_6N . C_2O_2$.

Andrerseits können aber auch einzelne Atome Wasserstoff des Anilins durch Chlor, Brom, Iod, Untersalpetersäure ersetzt werden; hierbei lässt sich aber nicht annehmen, dass der Ersatz sich bloss auf die 2 Wasserstoffatome, die man im Anilin vom Ammoniak herrührend sich denkt, erstrecke; denn da auch 3 Atome Wasserstoff im Anilin durch Brom und Chlor ersetzt werden, so muss das Phenyl selbst gechlort werden.

Auch Cyan kann an die Stelle eines Atoms Wasserstoff im Anilin treten; jedoch kann diese Verbindung auch als Cyanilid (cyansaures Anilin — Wasser) betrachtet werden.

Neben der leztgenannten Verbindung ist das Cyanilin interessant, in welchem sich Anilin ohne Wasserstoffverlust mit Cyan verbunden und seine Basicität so beibehalten hat, dass in dieser Verbindung das Cyan nur die Rolle eines Paarlings spielt.

Cyanilin, $C_{14}H_7N_2$; leitet man in Anilin so lange Cyangas, bis es darnach riecht, so bildet sich dieser Körper; es stellt silberglänzende, dünne Krystallblättchen dar ohne Geruch und Geschmack, schmilzt bei 215⁰ zu einem gelben Oele, das beim Erkalten wieder krystallinisch wird; bei höherer Temperatur wird es vollkommen zersetzt; in Wasser ist es unlöslich, in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen löst es sich gleich schwer auf; es ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben; auf einem Holzstückchen macht es nicht, wie das Anilin, einen gelben Fleck; auch unterchlorigsaurer Kalk und verdünnte Chromsäure sind ohne Wirkung auf dasselbe. Mit Säuren bildet es Salze, in denen das mit dem Cyan hinzugetretene Aeq. Stickstoff ohne Einfluss auf die Sättigungscapacität der Basis ist. Folgende Salze sind genauer untersucht worden: $Cy . C_{12}H_7N + HCl$ (HBr, HI); $Cy . C_{12}H_7N . HO . NO_5$; $Cy . C_{12}H_7N . HCl + PtCl_2$; $Cy . C_{12}H_7N . HCl + Au_2Cl_3$.

Durch Säuren wird Cyanilin sehr leicht zersetzt; so zerfällt es z. B. durch concentrirte Salzsäure in Salmiak, salzsaures Anilin, *Oxanilid*, $C_{14}H_6NO_2$, Oxamid und *Oxanilamid*, $C_{16}H_8N_2O_4$ (= Oxamid + Oxanilid, oder $C_{12}H_6N . C_2O_2 + H_2N . C_2O_2$). Durch Schwefelsäure zerfällt es in schwefelsaures Ammoniak und Sulphanilsäure ($C_{14}H_7N_2 + 3\,SO_3 . HO + HO = CO_2 + CO + H_4NO . SO_3 + C_{12}H_7NS_2O_6$).

Einfach Chloranilin, $C_{12}H_6ClN$ (1 Aeq. H durch 1 Aeq. Cl ersetzt), wird durch Erhitzen von Chlorisatin mit Kalihydrat erhalten; krystallisirt in Oktaëdern und zwar aus seinen Lösungen bis zum letzten Tropfen, luftbeständig, von angenehm weinartigem Geruch und aromatisch brennendem Geschmack, schmilzt bei 64⁰ und erstarrt bei 57⁰ zu Oktaëdern, lässt sich mit Wasser und Alkohol unzersetzt verflüchtigen, schwerer als Wasser, leicht in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen löslich, ohne Reaction auf Pflanzenfarben; gleich dem Anilin färbt es Fichtenholz intensiv gelb, dagegen giebt es mit Chlorkalk keine violette Färbung und keine Reaction gegen Chromsäure. Auch die Salze dieser Basis krystallisiren sehr leicht; alle Salze röthen Lakmus; durch doppelte und einfache Wahlverwandtschaft werden sie leicht zerlegt; die Sättigungscapacität ist dieselbe, wie die des Chloranilins; wie alle Alkaloide vereinigt es sich mit Wasserstoffsäuren ohne Wasser, mit Sauerstoffsäuren stets mit Wasser. Folgende Verbindungen sind genauer bekannt: $C_{12}\binom{H_6}{Cl}N . HO . SO_3$; $C_{12}\binom{H_6}{Cl}N . HCl$; $C_{12}\binom{H_6}{Cl}N . HCl + PtCl_2$. Wird dieses Chloranilin über Aetzkalk geleitet, so bildet sich unter Zersetzung eines Theils des Chloranilins gewöhnliches Anilin nach folgender Gleichung: 2 At.

Chloranilin geben 12 At. Kohlenstoff, 1 Aeq. Ammoniak, 2 Aeq. Salzsäure (die sich an den Kalk binden) und 1 At. Anilin, denn $C_{24}H_{12}Cl_2N_2 = C_{12}H_7N + 12\ C + 2\ HCl + H_3N$.

Man hat auch noch ähnliche Körper dargestellt, in denen 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Chlor oder Brom, oder 3 Aeq. jenes durch 3 Aeq. von diesen ersetzt sind; die letztern Körper haben aber keine basischen Eigenschaften mehr, ausser dem *Einfachbromanilin*, $C_{12}(H_6Br)N$. Es giebt auch ein Chlorodibromanilin $= C_{12}(H_4Br_2Cl)N$.

Iodanilin, $C_{12}(H_6I)N$, wird gebildet, wenn zu wasserfreiem Anilin die anderthalbfache Menge Iod zugesetzt wird; es ist dem Chlor- und Bromanilin sehr ähnlich, krystallisirbar, von angenehmem, weinartigem Geruch, schwerer als Wasser, wirkt nicht auf Pflanzenfarben, schmilzt und erstarrt dann bei 51°, verflüchtigt sich ohne Zersetzung, färbt Fichtenholz intensiv gelb; das salzsaure, schwefelsaure, oxalsaure und Platinchlorid-Salz sind genauer untersucht.

Nitranilin, $C_{12}H_6N_2O_4$ [rationelle Formel, indem 1 Aeq. H durch 1 Aeq. NO_4 ersetzt ist, $= C_{12}(H_6 . NO_4)N$ oder $H_3N + C_{12}H_3O . NO_3$], wird erhalten, wenn Dinitrobenzid in absolutem Alkohol gelöst und Ammoniak in die Lösung geleitet wird, wodurch sie eine dunkelrothe Farbe annimmt; nun wird Schwefelwasserstoff hineingeleitet, bis sich kein Schwefel mehr absetzt. Nachdem durch Salzsäure der Schwefel ausgefällt worden ist, entsteht auf Kalizusatz ein brauner, harziger Niederschlag, der mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann durch kochendes Wasser gelöst wird, welches beim Erkalten das Nitranilin krystallinisch fallen lässt.

Es bildet lange, gelbe, glänzende Nadeln, riecht in der Wärme etwas aromatisch, schmeckt brennend süss, schmilzt bei 100° zu einer gelben Flüssigkeit und lässt sich unzersetzt bei 285° als gelber Dampf verflüchtigen, ist entzündlich und verbrennt mit leuchtender Flamme, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich; von Alkohol und Aether wird es leicht aufgelöst, färbt Oberhaut und Fichtenholz gelb, wird aber durch Chlorkalk nicht blau. Mit Säuren bildet es Lakmus röthende Salze. Bekannt sind von diesen: $C_{12}(H_6NO_4)N . HCl$; $C_{12}(H_6NO_4)N . HO + 2(C_2O_3 . HO)$; $C_{12}(H_6NO_4)N . HCl + PtCl_2$.

Wird Chlorcyan in wasserfreies Anilin geleitet, so bildet sich Melanilin, $C_{26}H_{13}N_3$, ein Körper, der als eine Verbindung von Anilin mit Cyanilid (d. i. Anilin, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch 1 Atom Cyan vertreten) oder als cyansaures Anilin — 1 Aeq. angesehen werden kann; $C_{12}H_7N . C_{12}(H_6Cy)N$. Dasselbe bildet weisse Krystallblättchen, geruchlos, von bitterm Geschmack, schmelzbar bei 120°, wird beim Erhitzen unter Entwicklung von Anilin zersetzt, reagirt sehr schwach alkalisch, färbt Fichtenholz nicht gelb, giebt mit den Säuren meist krystallisirbare Salze, die ihrer Verbindungsweise nach ganz den Salzen andrer Alkaloide gleichen.

In diesem Melanilin können 1 oder mehrere Atome Wasserstoff durch aequivalente Mengen Chlor, Brom, Iod, Cyan und Untersalpetersäure vertreten werden; dazu behält die Verbindung ihren basischen Charakter bei.

Verbindungen solcher Art, die man genauer untersucht hat, sind:

Dichloromelanilin: $C_{26}H_{11}N_3Cl_2 = C_{12}(H_6Cl)N + C_{12}(H_5CyCl)N$.
Dibromomelanilin: $C_{26}H_{11}N_3Br_2 = C_{12}(H_6Br)N + C_{12}(H_5CyBr)N$.
Diiodomelanilin: $C_{26}H_{11}N_3I_2 = C_{12}(H_6I)N + C_{12}(H_5CyI)N$.
Dinitromelanilin: $C_{26}H_{11}N_5O_8 = C_{12}(H_6NO_4)N + C_{12}(H_5CyNO_4)N$.
Dicyanomelanilin: $C_{30}H_{13}N_5 = C_{12}H_8N . Cy + C_{12}(H_5 . Cy_2)N_2$.
Melanoximid oder Oxamelanil $= C_{30}H_{11}N_3O_4$.
Anilocyansäure oder Carbanil $= C_{14}H_5NO_2$.

Carbamid-Carbanilid, Anilinharnstoff, $C_{14}H_8N_2O_2$, entsteht wie der künstliche Harnstoff, wenn Cyansäure *in statu nascenti* mit Anilin (anstatt Am-

moniak beim Harnstoff) zusammentrifft; daher wenn wasserhaltiges Anilin in Berührung von Chlorcyan kommt, oder ein Anilinsalz mit cyansaurem Kali, oder wenn aus Cyanursäure entwickelte Cyansäure in wasserfreies Anilin geleitet wird. Dieser Körper bildet farblose Krystalle, löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether, vereinigt sich nicht mit Säuren.

Carbanilid, $C_{13}H_6NO$ ($C_{12}H_6N . CO$), entsteht durch Einwirkung von Phosgengas auf Anilin, wo sich nebenbei salzsaures Anilin bildet; es bildet seidenglänzende Nadeln ohne Geruch, schmilzt bei 205° und lässt sich unzersetzt destilliren.

Toluidin. $C_{14}H_9N$.

Man erhält es, wenn in mit Aetzammoniak gesättigtes Nitrotoluid enthaltenden Alkohol zu wiederholten Malen Schwefelwasserstoff geleitet wird, bis dessen Geruch verschwunden ist ($C_{14}H_7NO_4 + 6\,HS = 4\,HO + 6\,S + C_{14}H_9N$); nachdem der ausgeschiedene Schwefel abfiltrirt worden ist, wird die Flüssigkeit schwach mit Salzsäure übersättigt und mit Aether zur Entfernung des noch unzersetzten Nitrotoluids geschüttelt; die wässrige, bis auf 1/3 ihres Volumens abdestillirte Flüssigkeit wird mit Kalihydrat versetzt und destillirt; neben Wasser und Ammoniak geht Toluidin in Tropfen über, die allmählich krystallinisch erstarren und weiter gereinigt werden müssen.

Das Toluidin ist krystallinisch, von weinartig aromatischem Geruche und brennendem Geschmacke, schwerer als Wasser, schmilzt bei 40°, siedet bei 198° und destillirt unzersetzt, an der Luft verflüchtigt es sich allmählich, reagirt nicht auf Curcuma, wohl aber auf rothes Lakmus und Dahlienpapier, in kaltem Wasser wenig, etwas leichter in heissem löslich, in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen leicht löslich, färbt Tannenholz und Hollundermark intensiv gelb, durch Chlorkalk erhält es höchstens einen Stich in's Rothe, durch Salpetersäure wird es tief roth.

Die Salze des Toluidins sind ausserordentlich geneigt zu krystallisiren, farblos und von saurer Reaction; aus deren Lösungen wird das Toluidin durch Alkalien gefällt; untersuchte Salze sind: $C_{14}H_9N . HCl$; $C_{14}H_9N . HCl + PtCl_2$; $C_{14}H_9N . HO . 2\,(C_2O_3 . HO)$.

Cyantoluidin, $C_{16}H_9N_2$ oder $Cy . C_{14}H_9N$, ist eine dem Cyanilin vollkommen entsprechende Basis. Wird Toluidin mit Chlorcyan behandelt, so bildet sich (wie Melanilin bei gleicher Behandlung von Anilin) das *Melatoluidin*, $C_{30}H_{17}N_3$, eine in kleinen Platten krystallisirbare Base ($2\,C_{14}H_9N + C_2NCl = C_{30}H_{17}N_3 . HCl$).

Lutidin. $C_{14}H_9N$.

Dieser dem Toluidin isomere Körper wird neben dem Pyridin aus den Producten der trocknen Destillation thierischer Körper gewonnen; er bildet eine ölige Flüssigkeit, siedet bei etwa 155°, ist in Wasser wenig löslich, bildet mit Säuren sehr lösliche Salze; die Chlorplatinverbindung, $C_{14}H_9N$. $HCl + PtCl_2$, krystallisirt in quadratischen Tafeln, löst sich leicht schon in kaltem Wasser.

Xylidin. $C_{16}H_{11}N$.

Dies ist eine noch wenig untersuchte, aus dem Xylol (s. Destillationsproducte des Holzes) dargestellte Basis

Cumidin. $C_{18}H_{13}N$.

Dieser Körper wird aus dem Nitrocumid, wie das Anilin aus dem Nitrobenzid, durch Behandlung der alkoholischen Lösung jenes Stoffs mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff gebildet.

Es ist eine blassgelbe, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch und brennendem Geschmack, erstarrt unter 0° zu viereckigen Tafeln, in Wasser wenig, aber leicht löslich in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen; spec. Gew. = 0,9526, verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur, siedet bei 225°, ist entzündlich und verbrennt mit gelber, stark russender Flamme, wirkt nicht auf Pflanzenfarben, färbt wie Anilin und Toluidin Fichtenholz intensiv gelb, wird aber durch Chlorkalk nicht gefärbt. Mit Säuren bildet es sehr leicht krystallisirbare **Salze**, welche in Wasser und Alkohol löslich sind, Lakmus röthen und an der Luft sich bald verändern.

Untersuchte Salze sind: $C_{18}H_{13}N . HO . SO_3$; $C_{18}H_{13}N . HO . NO_5$; $C_{18}H_{13}N . HCl$; $C_{18}H_{13}N . HCl + PtCl_2$.

Nitrocumidin, $C_{18}H_{12}N_2O_4$ [theor. Formel = $C_{18} (H_{12} . NO_4) N$], wird aus dem Dinitrocumid erhalten, wie das Dinitranilin aus dem Dinitrobenzid. Es bildet gelbliche Schuppen, schmilzt unter 100°, in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether, zersetzt sich bei der Destillation nur wenig, wirkt auf rothes Lakmus nur schwach, neutralisirt aber die stärksten Säuren vollkommen und bildet leicht krystallisirbare **Salze**.

Cyanocumidin, $C_{20}H_{13}N_2$ oder $Cy . C_{18}H_{13}N$, ist eine mit Cyan gepaarte krystallisirbare Basis gleich dem Cyanilin und Cyantoluidin.

Picolin. $C_{12}H_7N$.

Dieser dem Anilin isomere Körper, früher Pyrrhol genannt, findet sich im Steinkohlentheeröl, sowie auch unter den Zersetzungsproducten des Piperins; bei der Destillation des aus Picolin, Anilin und Leukolin bestehenden Oeles geht zuerst Picolin über, erst später ein Gemenge von Picolin und Anilin; aus der Reaction des Anilins gegen Chlorkalk kann man leicht bemerken, wie lange anilinfreies Picolin übergeht.

Es bildet ein dünnflüssiges Liquidum von durchdringendem, ranzig gewürzhaftem Geruch und brennend bitterm Geschmack, bleibt noch bei — 20° leichtflüssig, verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur, siedet bei 133°, ist vollkommen luftbeständig, spec. Gew. 0,955, ist im Wasser löslich, wird aber durch Salze daraus abgeschieden, löst sich leicht in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, bläut rothes Lakmus, coagulirt Eiweiss nicht. Durch Chlorkalk wird es nicht gefärbt; Fichtenholz wird davon nicht gelb gefärbt; mit Chromsäure erhitzt erleidet es keine Farbenveränderung, bildet mit Säuren bitter schmeckende Salze, die jedoch nicht so leicht wie die des Anilins krystallisiren.

Diese Salze sind in Wasser und Alkohol löslich, zum Theil zerfliesslich, werden an der Luft weniger leicht verändert als die des Anilins.

Cymidin. $C_{20}H_{15}N$.

Eine noch wenig untersuchte Basis, welche auf dem oben beschriebenen Wege aus dem Cymol, d. i. dem sauerstofffreien Bestandtheile des Kreuzkümmelöls, dargestellt wird.

Flüchtige Alkaloide dritter Gruppe.

Piperidin. $C_{10}H_{11}N$.

Dasselbe bildet sich neben Picolin bei der Destillation des Piperins mit Natronkalk; beide Basen werden durch fractionirte Destillation getrennt. Das Piperidin bildet eine farblose Flüssigkeit, von starkem Ammoniakgeruche, kaustischem Geschmacke, rothes Lakmus bläuend, löst sich in jedem Verhältnisse in Wasser, giebt mit den meisten Säuren krystallisirbare Verbindungen; das salzsaure Salz bildet mit Platinchlorid eine in langen goldgelben Nadeln krystallisirende Verbindung.

Wird Piperidin mit Iodaethyl zusammengebracht, so entsteht unter heftiger Einwirkung das Aethylpiperidin, $C_{10}H_{10}(C_4H_5)N$, eine weisse, schmelzbare und bei 128° siedende Krystallmasse; ebenso lässt sich Methylpiperidin, $C_{10}H_{10}(C_2H_3)N$, welches bei 170° siedet, und Amylpiperidin, $C_{10}H_{10}(C_{10}H_{11})N$, welches bei 186° siedet, darstellen. Wird Aethylpiperidin mit Iodaethyl längere Zeit digerirt, so bildet sich ein schön krystallisirbarer Körper, der mit Kali in Iodaethyl und Aethylpiperidin zerfällt und demnach eine Ammoniumbase gleich Tetraethylammoniumoxyd ist. Das ursprüngliche Piperidin dürfte demnach eine Imidblase sein = $H . C_4H_5 . C_6H_5 . N$.

Naphthalidin. $C_{20}H_9N$.

Diese Basis, früher Naphthalidam genannt, wird aus Nitronaphthid, welches in Alkohol gelöst ist, und Schwefelwasserstoff gebildet ($C_{20}H_7NO_4 + 6 HS = C_{20}H_9N + 6 S + 4 HO$).

Es bildet weisse platte Nadeln von starkem, unangenehmem Geruche, schmilzt bei 50°, siedet bei 300° und destillirt unverändert über, lässt sich entzünden und verbrennt mit gelber, rusender Flamme; an der Luft wird es gelb und zuletzt violett, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, reagirt nicht auf Lakmus, wird durch Ammoniak aus seinen Salzen gefällt; es bildet mit Säuren meist krystallisirbare Salze; an der Luft werden dieselben leicht roth, durch Salpetersäure scheiden sie ein rothes Pulver aus.

Untersuchte Salze sind: $C_{20}H_9N . HCl$; $C_{20}H_9N . HCl + PtCl_2$; $C_{20}H_9N . HO . SO_3$.

Naphthidin. $C_{10}H_5N$.

Diese Basis wird gebildet, wenn sogenanntes Nitronaphthalis ($C_{20}H_5N_3O_{12}$) in mit Ammoniak gesättigtem Alkohol gelöst und Schwefelwasserstoff durch die Lösung geleitet wird.

Es bildet metallisch glänzende, gelbe, etwas in's Kupferrothe spielende Nadeln, ist luftbeständig, schmilzt bei 160°, sublimirt bei 200°, wobei es sich jedoch grösstentheils zersetzt, lässt sich entzünden und verbrennt an der Luft mit gelber, rusender Flamme, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether; von Schwefelsäure wird es mit violettrother Farbe aufgelöst. Es bildet krystallisirbare, farblose Salze.

Benzidin. $C_{12}H_6N$.

Dieser Körper wird aus Stickstoffbenzid ($C_{12}H_5N$) erhalten, wenn dieses in Alkohol gelöst und mit Ammoniak gesättigt wird; in die orangegelbe

Flüssigkeit wird Schwefelwasserstoff geleitet, worauf sich gelbe Krystalle absetzen, die beim Kochen sich wieder auflösen; die vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit setzt beim Erkalten den fraglichen Körper krystallinisch ab. Das noch weiter gereinigte Benzidin bildet seidenglänzende, weisse Krystallschuppen, ist geruchlos, von pfefferartig beissendem Geschmacke, luftbeständig, schmilzt bei 108° zu einer farblosen Flüssigkeit; bei höherer Temperatur wird es zum Theil zersetzt, sublimirt aber zum Theil unverändert, in kaltem Wasser weniger als in heissem löslich, besser in Alkohol, am leichtesten in Aether. Es bildet mit Säuren farblose, krystallisirbare Salze, aus deren Lösungen das Benzidin durch ätzende und kohlensaure Alkalien gefällt wird. Die analysirten Salze sind: $C_{12}H_6N$. HCl; $C_{12}H_6N$. $HCl + PtCl_2$; $C_{12}H_6N$. HO . SO_3.

Coniin. $C_{17}H_{17}N$.

Dasselbe wird auf ähnliche Weise, wie das Nicotin, aus *Conium maculatum* dargestellt.

Es bildet eine ölige Flüssigkeit von betäubendem Geruche, siedet bei 212°, lässt sich unverändert überdestilliren ohne Wasser, zersetzt sich an der Luft, besonders beim Erhitzen mit Wasser, coagulirt Eiweiss, löst Chlorsilber sehr leicht auf, schlägt die Oxyde schwerer Metalle aus ihren Salzen nieder, ist ein gutes Lösungsmittel für Schwefel, aber nicht für Phosphor. Das Coniin giebt sehr leicht bei den verschiedensten Zersetzungen Buttersäure und eine andre flüchtige Fettsäure, besonders durch Oxydationsmittel, z. B. Salpetersäure, Platinchlorid, Chromsäure. Mit Platinchlorid giebt es ein schön orangegelbes Salz, welches in Wasser und heissem Alkohol, aber nicht in kaltem Alkohol und Aether löslich ist; mit schwefelsaurer Thonerde giebt es ein in Oktaëdern krystallisirendes Doppelsalz.

Sparteïn. $C_{15}H_{13}N$.

Dasselbe findet sich im Extracte der Pflanze *Spartium scoparium;* die Mutterlauge, aus welcher sich neben andern Substanzen das sog. Scoparin abgesetzt hat, wird mit Alkalien versetzt und destillirt, das Destillat mit Kochsalz versetzt und rectificirt. Dickflüssiges, farbloses Oel, schwerer als Wasser, siedet bei 288°, von schwachem Geruch, sehr bitterm Geschmack, stark alkalischer Reaction; färbt sich an der Luft allmählich

braun, bildet mit Salzsäure und Salpetersäure neutrale, ölige Salze. Die salzsaure Lösung giebt mit Quecksilberchlorid einen krystallinischen Niederschlag, $C_{15}H_{13}N \cdot HCl + HgCl$. Es wirkt stark narkotisch auf den thierischen Organismus.

Leukolin. $C_{18}H_7N$.

Dieser im Steinkohlentheer gefundene Körper ist vollkommen identisch mit dem aus Chinin, Cinchonin und Strychnin dargestellten Chinolin. Das bei der Zersetzung der salzsauren Alkaloide des Steinkohlentheers erhaltene Gemenge von Anilin und Leukolin wird nochmals vorsichtig der Destillation unterworfen, aber nur so lange als das Destillat durch Chlorkalk blau gefärbt wird; der Rückstand ist das Leukolin, welches dann wie Anilin gereinigt wird; Chinin, Cinchonin oder Strychnin mit der 3fachen Menge festen Kalihydrats und der Hälfte (des Alkaloids) Wasser werden zum Sieden erhitzt; mit dem Eintreten einer purpurrothen Färbung der schmelzenden Masse geht das Alkaloid über. Es bildet sich übrigens auch bei der Zersetzung der Trigensäure, bei Einwirkung von Kalihydrat auf Thialdin, beim Erhitzen von chromsaurem Pelosin und endlich bei Behandlung von Berberin mit Bleioxydhydrat oder Kalkmilch.

Es bildet eine ölartige Flüssigkeit von angenehmem, bittermandelähnlichem Geruche, brennendem Geschmacke, spec. Gewicht = 1,082, siedet bei 239°; bei — 20° bleibt es klar und flüssig, ist unverändert destillirbar, leitet Elektricität nicht, wirkt stark auf Georginenpapier, wird an der Luft gelb und verharzt sich, löst sich wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether und verdünnter Säure, macht auf Papier einen verschwindenden Fettfleck, coagulirt Eiweiss nicht, giebt mit Chromsäure einen gelben, krystallinischen Niederschlag, wird durch Chlorkalk nicht blau, giebt mit Säuren geruchlose, bittere, krystallisirbare Salze. Mit Cyan giebt es kein gepaartes Alkaloid.

Aus dem Chinin bildet sich das Leukolin nach folgender Gleichung: $C_{20}H_{12}NO_2$ $2\,HO = 2\,CO_2 + 7\,H + C_{18}H_7N$.

Flüchtige Alkaloide vierter Gruppe.

Nicotin. $C_{20}H_{14}N_2$.

Diese Base findet sich in den Tabaksblättern und wird daraus erhalten, wenn deren wässriges Extract mit Alkohol extrahirt und der so erhaltene

alkoholische Auszug mit Kalihydrat versetzt und mit Aether geschüttelt wird; aus der Lösung wird das Nicotin durch trockne Oxalsäure ausgeschieden, der Niederschlag mit Aether gewaschen; das oxalsaure Salz wird dann mit Kali versetzt und durch Aether wieder das Nicotin ausgezogen; um dieses nun von andern flüchtigen Theilen zu reinigen, wird bei 140° ein Strom trocknen Wasserstoffs durchgeleitet.

Das reine Nicotin ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, spec. Gewicht bei + 4° = 1,033, von scharfem Geruche und brennendem Geschmacke, zieht aus feuchter Luft das doppelte Gewicht Wasser an, erstarrt im wasserfreien Zustande nicht, wohl aber im wasserhaltigen bei — 10°, löst bei 100° 1/10 seines Gewichts Schwefel auf, zersetzt sich an der Luft allmählich, löst sich in der halben Gewichtsmenge Wasser, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse, bläut rothes Lakmus; die Salze sind löslich, nur einige können krystallisirt erhalten werden.

Mit Quecksilberchlorid geht das Nicotin eine krystallisirbare Verbindung, = $C_{20}H_{14}N_2 . 3\ HgCl$, ein.

Amarin. $C_{42}H_{18}N_2$.

Diese Base, auch *Benzolin* oder *Pikramin* genannt, wird erhalten, wenn Hydrobenzamid (= $C_{42}H_{18}N_2$), welches dem zu bildenden Körper völlig isomer (metamer) ist, mit verdünnter Kalilauge gekocht wird; es scheidet sich dann in Form eines harzähnlichen Kuchens aus. Aus siedendem Alkohol krystallisirt es in farblosen, glänzenden, vierseitigen Prismen, wird durch Reiben elektrisch, schmilzt bei 100°, erstarrt beim Erkalten zu einer amorphen Glasmasse, verflüchtigt sich bei höherer Temperatur, ohne Kohle zu hinterlassen, wird aber dabei in Ammoniak, ein flüchtiges Oel und einen krystallinischen Körper (= $C_{21}H_8N$) zersetzt; in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich, reagirt alkalisch; die Salze sind krystallisirbar, aber schwer löslich, Ammoniak schlägt aus diesen Lösungen das Amarin nieder.

Lophin. $C_{46}H_{16}N_2$.

Wird Hydrobenzamid ($C_{14}H_6N$) so lange erhitzt als noch Ammoniak entweicht, so bleibt beim Erkalten ein faserig krystallinischer Rückstand, der, durch Aether von einem indifferenten, krystallinischen Körper (Amaron) befreit, das Lophin darstellt.

Es bildet Büschel von seidenglänzenden Nadeln ohne Geruch und Ge-

schmack, schmilzt bei 360°, erstarrt beim Erkalten krystallinisch, unverändert sublimirbar, unlöslich in kaltem und heissem Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether; am besten löst es sich in mit etwas Kalihydrat versehenem Alkohol, wirkt nicht auf Pflanzenfarben, giebt aber mit Säuren in Alkohol, nicht in Wasser lösliche Salze.

Kyanaethin. $C_{18}H_{15}N_3$.

Wird der gelbe, zähe Rückstand, der bei der Behandlung von Cyanaethyl mit Kalium (s. Aethylverbindungen) hinterblieben ist, nachdem das Cyankalium durch kaltes Wasser entfernt wurde, mit heissem Wasser ausgezogen, so scheidet sich beim Erkalten dieses Alkaloïd in kleinen, perlmutterglänzenden Krystallen ab; es ist farblos, geruchlos und fast geschmacklos, schmilzt bei 190° und verflüchtigt sich unter theilweiser Zersetzung bei 280°; in heissem Wasser löslich, leicht löslich in Alkohol, von schwacher, aber deutlich alkalischer Reaction; kann mit Kalilauge gekocht werden, ohne die geringste Zersetzung zu erleiden, bildet mit Säuren zum Theil krystallisirbare, in Wasser und Alkohol lösliche Salze von bitterlich herbem Geschmack.

Salpetersaures Kyanaethin, $C_{18}H_{15}N_3 . HO . NO_5$, ist krystallisirbar, Kyanaethinplatinchlorid, $C_{18}H_{15}N_3 . HCl + PtCl_2$, rubinrothe Oktaëder.

Melamin. $C_6N_6H_6$.

Kocht man Melam (s. oben S.235) mit verdünnter Kalilauge, so scheidet sich beim Abdampfen dieser Körper in glänzenden Krystallblättchen ab; durch wiederholte Krystallisation erhält man ihn in farblosen, rhombischen Oktaëdern, die kein Krystallwasser enthalten; er schmilzt beim Erhitzen lässt sich unverändert sublimiren, löst sich leicht in kochendem Wasser, weniger in kaltem, nicht in Alkohol und Aether; mit Kalihydrat zusammengeschmolzen zerlegt er sich in Ammoniak und Cyansäure ($C_6H_6N_6 + H_3O_3 = H_9N_3 + C_6N_3O_3$).

Dieser Körper bildet mit Säuren krystallisirbare Salze, die sämmtlich Lakmus röthen.

Sinamin. $C_8H_6N_2$.

Das aus Senföl ($C_8H_5NS_2$) durch Ammoniak entstandene schwefelhaltige Alkaloïd, *Thiosinamin* ($C_8H_8N_2S_2$), giebt beim Kochen mit Blei-

oxydhydrat Schwefelblei und die neue Basis, die aus dem alkoholischen Extracte nur sehr langsam herauskrystallisirt.

$C_8H_8N_2S_2 + 2\,PbO = 2\,PbS + 2\,HO + C_8H_6N_2$.

Es krystallisirt in vierseitigen, wasserhaltigen Säulen, die über Schwefelsäure verwittern und ebenso bei 100° ihren ganzen Wassergehalt verlieren, indem sie schmelzen; verliert bei 200° Ammoniak und hinterlässt eine harzähnliche, gelbe Masse; rein ist es geruchlos, aber von intensiv bitterm Geschmack, ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, reagirt stark alkalisch, treibt Ammoniak aus seinen Salzen aus, fällt Kupferoxyd-, Eisenoxyd-, Blei- und Silberoxydsalze, wird von Gerbsäure, aber nicht von Schwefelblausäure gefällt, giebt mit Säuren meist schwer krystallisirbare oder zerfliessliche Salze, verbindet sich mit Quecksilberchlorid und Platinchlorid.

Sinaethylamin, $C_{12}H_{10}N_2$, entsteht aus dem sogleich zu beschreibenden Thiosinaethylamin durch Digestion mit frisch gefälltem Bleioxydhydrate; es ist krystallisirbar, schmeckt sehr bitter, löst sich in Alkohol und Aether, aber nicht in Wasser, schmilzt bei 100° zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt; es giebt mit Salzsäure und Platinchlorid rothe Krystallfedern, mit Quecksilberchlorid einen weissen, beim Erwärmen schmelzbaren Niederschlag, $C_{12}H_{10}O_2 + 3\,HgCl$.

Thiosinamin. $C_8H_8N_2S_2$.

Wird Senföl ($C_8H_5NS_2$) mit einer gesättigten Ammoniaklösung stehen gelassen, so bildet sich durch einfache Vereinigung von Ammoniak mit Senföl eine schwefelhaltige, sauerstofffreie Basis, die durch Thierkohle und Krystallisation zu reinigen ist.

Es krystallisirt in durchsichtigen, glänzenden Säulen (ganz wie ameisensaurer Baryt), geruchlos, von intensiv bitterm Geschmack, schmilzt bei 70°, wird bei höherer Temperatur zersetzt, in heissem Wasser leichter als in kaltem löslich, sehr leicht in Alkohol und Aether, reagirt nicht auf Pflanzenfarben, bildet mit Säuren keine festen Verbindungen; mit Platinchlorid giebt es eine gelbrothe, krystallinische Verbindung ($C_8H_8N_2S_2 . HCl + PtCl_2$), mit Quecksilberchlorid eine unlösliche Verbindung ($C_8H_8N_2S_2 + 2\,HgCl$). Diese Pflanzenbase wird durch Digestion mit Bleioxydhydrat und Wasser in das oben beschriebene *Sinamin* verwandelt.

Thiosinaethylamin, $C_{12}H_{12}N_2S_2$, entsteht, wenn Aethylamin in Senföl geleitet wird; man erhält eine dicke gelbe Flüssigkeit, die keine krystallisirbaren Salze giebt; beim Erhitzen wird es zersetzt unter Zurücklassung von Kohle und Entwicklung weisser, alkalisch reagirender Nebel, die sich zu öligen Tropfen verdichten; mit Salzsäure bildet es sowie mit Platinchlorid krystallisirbare Verbindungen.

Thialdin. $C_{12}H_{13}NS_4$.

Dieser Körper entsteht, wenn Aldehydammoniak mit Wasser, Aetzammoniak und Schwefelwasserstoff in Berührung gebracht wird.

Das Thialdin bildet grosse, farblose, rhombische Tafeln, welche das Licht stark brechen, von aromatisch unangenehmem Geruche; es schmilzt leicht und erstarrt wieder bei 42°, verdunstet an der Luft allmählich, kann mit Wasser, aber nicht für sich allein überdestillirt werden; in Wasser wenig löslich, leichter in Alkohol, am leichtesten in Aether, ohne alkalische Reaction. Mit Säuren giebt es lösliche, krystallisirbare Salze. Bei der trocknen Destillation mit Kalihydrat giebt es Leukolin.

Untersuchte Salze sind: $C_{12}H_{13}NS_4 . HCl$ und $C_{12}H_{13}NS_4 . HO . NO_5$.

Diese Basis kann betrachtet werden als Ammoniak, gepaart mit Bisulphuret vom Allyl (s. Knoblauchöl) $= H_3N + 2\ C_6H_5S_2$, während *Thiosinamin* als Ammoniak mit Rhodanallyl gepaart erscheint $= H_3N + C_6H_5 . C_2NS_2$.

Bildung: 3 At. Aldehydammoniak geben mit 6 At. Schwefelwasserstoff: 1 At. Thialdin, 2 At. Schwefelammonium und 6 At. Wasser; denn $H_9N_3 . C_{12}H_{12}O_6 + 6\ HS = 6\ HO + 2\ H_4NS + C_{12}H_{13}NS_4$.

Selenaldin. $C_{12}H_{13}NSe_4$.

Dieses Alkaloïd wird auf ähnliche Weise wie das vorhergehende, unter Anwendung von Selenwasserstoff erhalten.

Kleine, farblose, rhombische Tafeln von schwachem, unangenehmem Geruche; wird an der Luft gelb, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Zweite Classe. Nicht flüchtige Basen.

Es ist schon oben der auffallenden Thatsache Erwähnung gethan worden, dass alle nicht flüchtigen Alkaloïde Sauerstoff enthalten, was um so merkwürdiger ist, da die schwefelhaltigen aber sauerstofffreien Basen flüchtig sind. Ja es scheint fast als ob die nicht flüchtigen, sauerstoffhaltigen Basen, wenn ihr Sauerstoff durch aequivalente Mengen Schwefel oder Selen ersetzt wird, dadurch zu flüchtigen Basen würden. Indessen giebt es auch einige sauerstoffhaltige Basen, die wenigstens bei grosser Vorsicht zum Theil unzersetzt sublimirt werden können, z. B. Cinchonin, Veratrin, Atropin, Sinapolin, Caffeïn, Leucin und Sarkosin.

In Bezug auf den Grad der Basicität stehen die sauerstoffhaltigen Alkaloïde den sauerstofffreien im Allgemeinen keineswegs nach; denn die meisten

derselben vermögen nicht blos die Oxyde schwerer Metalle aus ihren Verbindungen mit Säuren, sondern selbst auch das Ammoniak aus seinen Salzen auszutreiben; indessen zeigt ihre Basicität so graduelle Verschiedenheiten, dass sich keine genaue Grenzlinie zwischen den entschieden basischen und den mehr indifferenten, stickstoffhaltigen Körpern ziehen lässt; so erscheinen neben Morphium das Narceïn, neben Chinin das Caffeïn, neben Sinapolin das Theobromin, neben Sarkosin das Leucin und neben Kreatinin das Kreatin fast indifferent; jedoch stehen die letztern zu den erstern entweder in einem sehr nahen theoretischen Verhältnisse, oder sie zeigen in der That noch schwach basische Eigenschaften, so dass sie nicht füglich von den eigentlichen Alkaloïden getrennt abgehandelt werden konnten.

Rücksichtlich der theoretischen Constitution dieser Classe von Alkaloïden lassen sich noch keine so allgemeinen Sätze aufstellen, wie bei den sauerstofffreien Basen und den organischen Säuren. Es ist zwar höchst wahrscheinlich, dass viele derselben eine Zusammensetzung haben, welche der der sauerstofffreien Alkaloïde völlig analog ist, d. h. es treten an die Stelle von einem oder mehrern Atomen Wasserstoff des Ammoniaks sauerstoffhaltige Stoffe, welche die Basicität des Ammoniaks oder die des daraus gebildeten Alkaloïds mehr oder weniger verringern, ja wie manche glauben, gänzlich aufheben. Einige Forscher sind nämlich nicht abgeneigt, die Amide, Imide und Nitrile gänzlich mit den Alkaloïden in eine Classe chemischer Körper zusammenzuwerfen; die Basicität der aus dem Ammoniak gebildeten Verbindung hänge blos davon ab, ob an die Stelle des Wasserstoffs ein mehr positives oder mehr negatives Radical getreten sei und ob mehr als ein Aeq. Wasserstoff durch ein solches Radical ersetzt worden sei. So einfach diese Anschauungsweise ist und so sehr sie auch durch die Thatsache unterstützt wird, dass mit der Zahl der substituirten Wasserstoffatome des Ammoniaks die Basicität abnimmt: so zeigt die grosse Mehrzahl der sauerstoffhaltigen Alkaloïde doch ein von den Amiden so verschiedenes Verhalten (z. B. gegen salpetrige Säure, ätzende Alkalien, starke Mineralsäuren, Kalium und wasserfreie Phosphorsäure), dass man sie wenigstens zur Zeit noch nicht als einer Classe angehörige Körper betrachten darf. Wenn wir aber den Unterschied der Amide von den Alkaloïden noch in der Verschiedenheit der Atomgruppirung, d. h. ihrer theoretischen Zusammensetzung festhalten, so werden wir freilich bei manchen der folgenden Körper unentschieden lassen müssen, ob sie den Alkaloïden oder den Amiden angehören. Dies gilt von mehrerern der folgenden Gruppen; diese haben

noch das Eigenthümliche, dass sie homologe Körper enthalten, die sich nur durch $(C_2H_2)n$ von einander unterscheiden. Die erste Gruppe lässt sich durch die generelle Formel $C_nH_{n+1}NO_4$ bezeichnen; sie umfasst an bis jetzt bekannten Stoffen folgende:

Leucin $C_{12}H_{13}NO_4$.
Alanin und Sarkosin $C_6H_7NO_4$.
Glycin $C_4H_2NO_4$.

Diese Stoffe zerfallen durch salpetrige Säure in Säuren, welche der Milchsäure homolog sind $= C_nH_{n-1}O_5$, z. B. Alanin $C_6H_7NO_4 + NO_3 = 2N + 2HO + C_6H_5O_5$; man könnte sie demnach als Amide dieser Säuren betrachten, Leucin $= C_{12}H_{11}N_4 . H_2N$, Alanin $= C_6H_5O_4 . H_2N$ und Glycin $= C_4H_3O_4 . H_2N$; dagegen spricht aber ausser der bekannten Existenz wahren Lactamids (s. oben S. 320) ihr Verhalten gegen Alkalien; durch diese zerfallen sie nämlich nicht in Ammoniak und die entsprechenden Säuren (wie z. B. das Lactamid, aber weder Alanin noch Sarkosin), sondern unter Verlust von Kohlenstoff in eine Säure der ersten Gruppe, nach folgender Formel: $C_nH_{n+1}NO_4 + 3KO + 3HO = 2KO . CO_2 + H_3N + 4H + KO . C_nH_{n-1}O_3$. Leucin giebt Baldriansäure, Sarkosin Essigsäure und Glycin Ameisensäure. Noch darf hieraus aber keineswegs geschlossen werden, dass diese Stoffe etwa mit einem Doppelatome Kohlensäure gepaartes Amylamin, Aethylamin oder Methylamin seien. Die Basicität dieser Körper ist so gering, dass man sie ebensowohl für als gegen ihre Amidnatur geltend machen könnte.

Eine zweite Gruppe von homologen stickstoffhaltigen Stoffen, die ebenfalls nur schwache oder gar keine Basicität haben und sich nur durch verschiedene Mengen $(CH)_2$ unterscheiden, sind Xanthin, Theobromin und Caffeïn; sie haben die gemeinschaftliche Formel $C_nH_{n-6}N_4O_4$. Durch das Xanthin tritt diese Gruppe noch mit dem Hypoxanthin und der Harnsäure in eine nähere Beziehung, indem die letztern nur durch Sauerstoffaequivalente sich vom Xanthin unterscheiden:

Hypoxanthin $= C_{10}H_4N_4O_2$
Xanthin . . $= C_{10}H_4N_4O_4$
Harnsäure . $= C_{10}H_4N_4O_6$
Theobromin $= C_{14}H_8N_4O_4$
Caffeïn . . . $= C_{16}H_{10}N_4O_4$

Die Analogie in der Zusammensetzung dieser Körper ist zweifelsohne keine zufällige, denn sie reflectirt sich auch in den Eigenschaften dieser

Stoffe auf eine so auffallende Weise, dass sie schon längst die Aufmerksamkeit der Forscher erregt hat. Das Vorkommen der drei erstgenannten Stoffe im thierischen Organismus, sowie mannigfache Aehnlichkeiten in ihren Eigenschaften waren die Ursache, dass man schon früher sie zusammenstellte und ihnen entsprechende Namen (Harnoxyd, harnige Säure u. s. w.) ertheilte. Rücksichtlich der Caffeïns und Theobromins ist besonders ihr Verhalten gegen Salpetersäure und Chlor in neuerer Zeit untersucht worden, ein Verhalten, welches die grösste Analogie dieser Körper mit der Harnsäure darthut; leider haben aber die Untersuchungen noch nicht dazu geführt, diesen Stoffen eine einigermassen rationelle Formel zu ertheilen.

Leider lassen sich die übrigen Alkaloïde ebensowenig in einzelne Gruppen eintheilen, als sich etwas Sicheres über ihre rationelle Zusammensetzung sagen lässt. Nur bei wenigen finden wir Zusammensetzungen, die sich als Oxyde eines und desselben Radicals betrachten lassen, z. B.:

Cinchonin . . = $C_{20}H_{12}N\,O$
Chinin . . . = $C_{20}H_{12}N\,O_2$
Aricin . . . = $C_{20}H_{12}N\,O_3$
und Codeïn . . . = $C_{34}H_{19}N\,O_5$
Morphin . . = $C_{34}H_{19}N\,O_6$.

Auch Isomerien finden sich wenig; wir kennen nur

Piperin und Bebeerin = $C_{35}H_{20}N\,O_6$
Sarkosin und Alanin = $C_6\,H_7\,N\,O_4$
Furfurin und Fucusin = $C_{30}H_{12}N_2O_6$.

Folgende Alkaloïde (ausser den bereits erwähnten) enthalten nur 1 Aeq. Stickstoff, von welchem ihre Basicität abhängig ist:

Narkotin . . . $C_{46}H_{25}N\,O_{14}$
Narceïn . . . $C_{28}H_{20}N\,O_{12}$
Atropin . . . $C_{34}H_{23}N\,O_6$
Veratrin . . . $C_{34}H_{22}N\,O_6$
Papaverin . . $C_{40}H_{21}N\,O_8$
Sabadillin . . . $C_{20}H_{13}N\,O_5$
Solanin . . . $C_{84}H_{68}N\,O_{28}$
Delphinin . . . $C_{27}H_{16}N\,O_2$
Menispermin . . $C_{18}H_{12}N\,O_2$
Sinapin . . . $C_{32}H_{26}N\,O_{12}$
Staphisaïn . . $C_{32}H_{23}N\,O_2$
Tyrosin . . . $C_{18}H_{11}N\,O_6$

Emetin	. . .	$C_{37}H_{27}N\ O_{10}$
Chelerythrin	. .	$C_{37}H_{16}N\ O_8$
Corydalin	. .	$C_{50}H_{30}N\ O_{20}$
Pelosin	. . .	$C_{36}H_{21}N\ O_6$
Berberin	. . .	$C_{42}H_{18}N\ O_9$
Aconitin	. . .	$C_{60}H_{47}N\ O_{14}$
Anisidin	. . .	$C_{14}H_9\ N\ O_2$.

Seit man unter den Zersetzungsproducten des Caffeïns und Codeïns das *Methylamin*, unter denen des Morphiums und Brucins *Aethylamin*, unter denen des Narkotins *Propylamin*, unter denen des Piperins *Picolin*, unter denen des Chinins, Cinchonins, Strychnins, Berberins und Pelosins *Leukolin* gefunden hat, ist man natürlich geneigt, viele der sauerstoffhaltigen Alkaloïde als Verbindungen jener flüchtigen sauerstofffreien Basen anzusehen, in welchen entweder ein sauerstoffhaltiger Körper mit der betreffenden Base so copulirt ist, wie das Cyan im Cyanilin, oder in welchen 2 Atome Wasserstoff des Ammoniaks vertreten sind, das eine durch einen Kohlenwasserstoff, das andre durch einen sauerstoffhaltigen Körper. Letztre Anschauungsweise wird durch die Existenz und Bildung solcher basischer, oxydhaltiger Körper unterstützt, wie z. B. das Anisidin ist. Diese sauerstoffhaltige Basis ist nämlich ganz analog dem Toluidin nach der oben beliebten Anschauungsweise; denn wie sich das Toluol ($C_{14}H_8$) zur Tolusäure ($C_{16}H_7O_3$) verhält, so das Anisol ($C_{14}H_8O_2$) zur Anissäure ($C_{16}H_7O_5$); wie aus dem Nitrotoluid das Toluidin, so entsteht aus dem Nitranisol das Anisidin; wie man daher das Toluidin als $C_{16}H_7$. H . H . N betrachtet, so muss das Anisidin als $C_{14}H_7O_2$. H . H . N, d. h. als eine Verbindung angesehen werden, in welcher 1 At. Wasserstoff des Ammoniaks durch Anisyl, $C_{14}H_7O_2$ (wie dort durch Toluyl $C_{14}H_7$) vertreten ist. Da man jedoch jetzt eben erst damit beschäftigt ist, die Constitution der bekannten Alkaloïde in diesen und ähnlichen Richtungen zu erforschen, so müssen wir uns begnügen diese Stoffe vorläufig nur nach der Verschiedenheit ihres Stickstoffgehalts zu gruppiren. In der folgenden Betrachtung wird daher die vierte Gruppe der Alkaloïde jene umfassen, welche 2 At. Stickstoff enthalten. Sie sind:

Strychnin	. . .	$C_{42}H_{22}N_2O_4$
Brucin		$C_{46}H_{26}N_2O_8$
Chinidin	. . .	$C_{36}H_{22}N_2O_2$
Opianin		$C_{66}H_{36}N_2O_{21}$

Jervin		$C_{60}H_{45}N_2O_5$
Harmalin	. . .	$C_{27}H_{14}N_2O_2$
Harmin		$C_{27}H_{12}N_2O_2$
Sinapolin	. . .	$C_{14}H_{12}N_2O_2$
Furfurin	. . .	$C_{30}H_{12}N_2O_6$
Harnstoff	. . .	$C_2 H_4 N_2O_2$.

In die letzte Gruppe der sauerstoffhaltigen Alkaloïde reihen wir die ein, welche mehr als 2 At. Stickstoff oder auch Schwefel enthalten. Sie sind:

Chelidonin	. . .	$C_{40}H_{20}N_3O_6$
Kreatin		$C_8 H_9 N_3O_4$
Kreatinin	. . .	$C_8 H_7 N_3O_2$
Ammelin	. . .	$C_6 H_5 N_5O_2$
Allantoïn	. . .	$C_8 H_5 N_4O_5 . HO$
Guanin	. . . ,	$C_{10}H_5 N_5O_2$
Taurin		$C_4 H_7 N S_2O_6$
Cystin	, ...	$C_6 H_6 N S_2O_4$.

Unter den angeführten Basen dieser Gruppe kommen die meisten natürlich im Pflanzen- oder Thierreiche an sehr verschiedene Säuren gebunden vor; nur Sinapolin, Furfurin, Leucin, Sarkosin und Glycin sind bis jetzt blos künstlich dargestellt worden; Harmin, Kreatinin und Harnstoff sind natürlich vorgefunden, aber auch künstlich durch Zersetzung anderer Stoffe erhalten worden.

Die meisten Alkaloïde dieser Gruppe sind krystallisirbar, keines tropfbarflüssig bei gewöhnlicher Temperatur; amorph sind nur: Veratrin, Emetin, Chelerythrin, Delphinin, Staphisaïn und Bebeerin; die meisten haben einen mehr oder weniger bittern Geschmack, alle sind aber geruchlos; die meisten sind in Wasser wenig, aber leicht in Alkohol, wenigstens in heissem, löslich; von Aether werden nur aufgelöst: Narkotin, Codeïn, Chinin, Veratrin, Chelerythrin, Corydalin, Menispermin, Piperin, Harmin, Bebeerin, Furfurin, Caffeïn. Die grosse Mehrzahl derselben stellt die blaue Farbe des gerötheten Lakmus wieder her und färbt Veilchensaft grün, ausser Menispermin, Piperin, Harmin, Berberin, Caffeïn, Theobromin, Kreatin, Leucin, Glycin, Harnstoff und den beiden schwefelhaltigen Körpern dieser Gruppe.

Ihre Salze sind meist krystallisirbar und in Wasser löslich. Aus ihren neutralen Lösungen werden sie durch Eichengerbsäure als doppeltgerbsaure Salze gefällt, die in Alkohol löslich sind; andre Gerbsäuren schlagen sie

nicht vollständig nieder; durch die meisten Metalloxyde werden sie gefällt, jedoch so, dass sie sich mit Säure und Base zugleich verbinden; auch werden sie von Kaliumbiiodid gefällt.

Sehr charakteristisch ist auch für die sauerstoffhaltigen Alkaloïde, dass ihre salzsauren Salze sehr geneigt sind, mit Platinchlorid (gleich dem Salmiak) schwerlösliche Verbindungen einzugehen; dieselben sind meist krystallisirbar und in heissem Wasser etwas löslich; die Platinchloridverbindungen, welche aber auch von kaltem Wasser etwas gelöst werden, sind meistens in Alkohol löslich.

Mit elektronegativen Elementen gehen sie keine Verbindungen ein; von vielen derselben werden sie zersetzt; mit Iod vereinigen sie sich, so dass eine Verbindung von Iod mit der iodwasserstoffsauren Pflanzenbase entsteht; durch concentrirte Salpetersäure werden sie grösstentheils in Sauerkleesäure und Pikrinsalpetersäure zerlegt; beim Erhitzen verkohlen die meisten und entwickeln ammoniakalisches Empyreuma; mit Kalium liefert nur Caffeïn und Harnstoff Cyankalium.

Die Darstellungsweisen der Alkaloïde, deren es meist sehr umständliche und mannigfaltige giebt, lassen sich in ihren Grundzügen nach folgenden Methoden verfolgen:

a) Der Auszug der fraglichen Pflanzensubstanz wird mit Kali, Ammoniak, Kalk oder Talkerde gefällt; die zufällig mit gefällten Farbstoffe lassen sich meist durch verdünnte Kalilauge oder Branntwein ausziehen; der Niederschlag wird dann in Alkohol gelöst, die Flüssigkeit abgedampft, an eine Säure gebunden und dann wieder durch ein Alkali zersetzt.

b) Anstatt mit Alkali, fällt man die alkoholische Flüssigkeit mit Eichengerbsäure, löst den Niederschlag in Alkohol, fällt durch essigsaures Bleioxyd und die vom gerbsauren Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit mit Talkerde.

c) Man kann auch den durch Eichengerbsäure entstandenen Niederschlag mit Kalkhydrat mengen und der Einwirkung der Luft aussetzen, wodurch die Gerbsäure allmählich zerstört wird; die braun gewordene Masse wird dann im Wasserbade getrocknet und das Alkaloïd mit siedendem Alkohol ausgezogen. Aus den unreinen Extracten lassen sich viele recht gut durch Chloroform ausziehen und rein erhalten.

Die künstlich erzeugbaren Alkaloïde dieser Gruppe werden auf sehr verschiedenen Wegen erhalten.

Erste Gruppe.

Leucin. $C_{12}H_{13}NO_4$.

Dieser Körper, früher auch *Käseoxyd* und *Aposepedin* genannt, bildet sich bei Zersetzung thierischer, stickstoffhaltiger Substanzen, d. h. der eiweissartigen oder leimgebenden Stoffe durch starke Säuren oder Alkalien; praeformirt ist er im Thierkörper noch nicht gefunden worden.

Werden Käsestoff oder andre eiweissartige Körper mit gleichen Theilen Kalihydrat geschmolzen und aus der gelösten Masse das Tyrosin auf die eben angeführte Weise entfernt, so krystallisirt aus der Mutterlauge das Leucin, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht gereinigt wird. Wird Leim auf ähnliche Weise behandelt oder nur mit Kalilauge längere Zeit gekocht, so erhält man nach dem Sättigen mit Schwefelsäure und Entfernen des schwefelsauren Kalis mittelst Alkohol Leucin und Glycin; da das letztere in Alkohol weit schwerer löslich ist, so können hierdurch beide Stoffe leicht von einander getrennt werden. Wird ferner Fleisch mit einem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure gelind erwärmt, dann mit dem doppelten Gewichte Wasser 9 Stunden lang gekocht, die Säure durch Kalk gesättigt, und der Rückstand der filtrirten Lösung mit Alkohol extrahirt, so erhält man beim Verdunsten unreine Leucinkrystalle, die durch Umkrystallisiren zu reinigen sind. Schmilzt man gleiche Theile eines Proteïnkörpers und Kalihydrat zusammen, unterbricht aber die Operation, ehe die Masse gelb geworden ist (wie es zur Darstellung des Tyrosins nöthig war), so erhält man nach der beim Tyrosin angegebenen Behandlungsweise nur Leucin, da das Tyrosin sich erst durch längere Einwirkung aus dem Leucin zu bilden scheint. Am besten erhält man das Leucin auf folgende Weise: durch Auskochen mit Essigsäure und Wasser gereinigtes elastisches Gewebe (z. B. das Nackenband des Rindes) wird mit durch 1½ Th. Wasser verdünnter Schwefelsäure 48 St. lang gekocht, dann mit Kalkmilch neutralisirt, der gebildete Brei aufgekocht und abfiltrirt. Während des Verdunstens werden die sich abscheidenden Kalksalze möglichst entfernt, beim weiteren Eindampfen im Wasserbade scheidet die Flüssigkeit fast bis zum letzten Tropfen Leucinkrystalle aus. Hierbei bildet sich kein Glycin; die Reinigung des Leucins gelingt ohne Thierkohle durch blosses Umkrystallisiren in Alkohol.

Das Leucin bildet glänzende, farblose Blätter, unter dem Mikroskop

rhombische Tafeln oder Säulen oder sternförmig gruppirte Nadeln; es fühlt sich fettig an, ist geruch- und geschmacklos, leichter als Wasser, schmilzt über 100⁰ nur unvollkommen, sublimirt sich unverändert bei 170⁰; ist in 27,7 Th. Wasser und in 1040 Th. kaltem Alkohol löslich, leichter in heissem, nicht in Aether, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, wird durch kein Reagens ausser salpetersaurem Quecksilberoxydul gefällt; von Ammoniak wird es leichter als von Wasser aufgelöst. In concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure ist es unverändert löslich; durch Kochen mit Salpetersäure wird es nur in flüchtige Producte verwandelt; durch Chlor wird es zerstört; von trocknem salzsaurem Gas absorbirt es 28% seines Gewichts. Durch Schmelzen mit Kalihydrat liefert das Leucin unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoff, Kohlensäure und Ammoniak Baldriansäure nach folgender Gleichung: $C_{12}H_{13}NO_4 + 3\,KO + 3\,HO = 2\,KO\,.\,CO_2 + H_3N + 4\,H + KO\,.\,C_{10}H_9O_3$.

Wird Leucin mit Stickstoffoxyd behandelt, so bildet sich unter Stickstoffentwicklung Leucinsäure (s. oben S. 320); dieselbe Säure bildet sich auch, wenn eine wässrige Leucinlösung längere Zeit der Luft ausgesetzt wird.

Leucinsalpetersäure, $C_{12}H_{13}NO_4\,.\,HO\,.\,NO_5$; die Auflösung des Leucins in Salpetersäure erstarrt ohne Gasentwicklung zu nadelförmigen Krystallen, welche mehr einer gepaarten Säure als einem Salze gleichen. Diese Säure giebt mit Basen Salze, die beim Erhitzen verpuffen; ihre Kalk- und Talkerdesalze sind nicht zerfliesslich.

Entschiedene Salze des Leucins mit Säuren kennt man nicht.

Alanin. $C_6H_7NO_4$.

Wird ein Gemisch von 2 Th. Aldehydammoniak und 1 Th. wasserfreier Blausäure mit einem Ueberschusse wässriger Salzsäure erhitzt, so bildet sich dieser Körper, der vom beigemengten Salmiak theils durch Krystallisation, theils durch Extraction mit Aether und Alkohol gefällt wird; die salzsaure Verbindung wird durch Bleioxydhydrat zerlegt ($C_4H_4O_2 + C_2N.H + 2\,HO = C_6H_7NO_4$).

Das Alanin krystallisirt in perlmutterglänzenden, schiefen rhombischen Säulen oder büschelförmig vereinigten Nadeln, löst sich in 4,6 Th. Wasser von 17⁰, wenig in kaltem Alkohol, nicht in Aether; die wässrige Lösung schmeckt intensiv süss, reagirt nicht auf Pflanzenfarben und wird durch kein Reagens gefällt. Ueber 200⁰ sublimirt es in feinen, schneeartigen Krystallen; bei schnellem Erhitzen wird es zum Theil zersetzt; entzündet verbrennt es mit violetter Flamme. Durch Einwirkung von salpetriger Säure

zerfällt das Alanin in Stickstoff, Wasser und *Milchsäure.* Die Alaninsalze sind krystallisirbar, in Wasser leichter als Alanin löslich, so wie auch in Alkohol und Aether.

Salzsaures Alanin-Platinchlorid, $2C_6H_7NO_4 + HCl + 2PtCl_2$, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, bildet gelbe Nadeln.

Alaninkupferoxyd, $C_6H_7NO_4 . CuO . HO$, bildet dunkelblaue sechsseitige Tafeln oder rhombische Prismen, löslich in Wasser, nicht in Alkohol. Auch mit Silberoxyd, Bleioxyd und Baryt geht das Alanin krystallisirbare Verbindungen ein.

Sarkosin. $C_6H_7NO_4$.

Diese Basis ist noch nicht praeformirt im thierischen Körper nachgewiesen worden, nur als Zersetzungsproduct des Kreatins bekannt; wird nämlich eine kochend gesättigte Lösung von Kreatin mit dem 10fachen Gewichte des letztern an reinem krystallisirtem Aetzbaryt digerirt, so scheidet sich, wenn die Ammoniakentwicklung aufgehört hat, das Sarkosin aus der filtrirten Flüssigkeit in Krystallen ab; gereinigt wird es durch Fällen seines sauren schwefelsauren Salzes mit Alkohol und Zersetzen durch kohlensauren Baryt.

Das Sarkosin, welches dem Alanin, Lactamid und Urethan vollkommen isomer ist, krystallisirt in geraden rhombischen Säulen, deren Enden durch auf die stumpfen Kanten gerade aufgesetzte Endflächen zugeschärft sind, oder in breiten, farblosen, durchsichtigen Blättern; über 100° schmelzen sie und verflüchtigen sich bei etwas höherer Temperatur unzersetzt, lösen sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether; die wässrige Lösung ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben, schmeckt süsslich scharf, schwach metallisch und wird weder durch salpetersaures Silberoxyd noch Quecksilberchlorid gefällt; mit Kupferoxydsalzen giebt es, gleich dem Ammoniak, lasurblaue Lösungen. Mit mehreren Säuren giebt es gut krystallisirbare Salze. Durch Schmelzen mit Kalihydrat wird es, ähnlich dem Leucin, in Wasserstoff, Kohlensäure, Ammoniak und Essigsäure zersetzt nach der Gleichung: $C_6H_7NO_4 + 3\,KO . HO = 2\,KO . CO_2 + 4\,H + H_3N + KO . C_4H_3O_3$.

Salzsaures Sarkosin, $C_6H_7NO_4 . HCl$, krystallisirt in Nadeln und bildet mit Platinchlorid eine in honiggelben Oktaëdersegmenten krystallisirende, lösliche Doppelverbindung $= C_6H_7NO_4 . HCl + PtCl_2 + 2\,HO$.

Schwefelsaures Sarkosin, $C_6H_7NO_4 . HO . SO_3 + HO$, krystallisirt in vierseitigen, stark glänzenden Prismen, die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren.

Mit essigsaurem Kupferoxyd bildet das Sarkosin ein tief dunkelblaues Doppelsalz.

Glycin. $C_4H_5NO_4$.

Dieser Körper, auch Glykocoll und Leimzucker genannt, ist im isolirten Zustande noch nicht praeformirt im Thierkörper gefunden worden, sehr oft aber entsteht er aus dem Paarlinge gewisser copulirter Säuren, z. B. der Hippursäure und Glykocholsäure, häufiger noch tritt er als Zersetzungsproduct des Leimes durch concentrirte Säuren oder durch kaustische Alkalien neben Leucin auf. Leim wird mit starker Kalilauge so lange gekocht, als sich noch Ammoniak entwickelt; der Leim zerfällt dabei in ein Gemenge von 4 Th. Glycin und 1 Th. Leucin; die mit Schwefelsäure neutralisirte Flüssigkeit wird zur Trockniss verdampft und der Rückstand mit Alkohol extrahirt; Leucin und Glycin werden durch Krystallisation aus Alkohol getrennt, in welchem ersteres etwas löslicher ist. Am besten erhält man das Glycin aus Hippursäure; zu dem Zwecke wird 1 Th. der Säure in 4 Th. concentrirter Salzsäure ½ Stunde lang erhitzt und dann Wasser zugesetzt, wodurch ein Theil der gebildeten Benzoësäure ausgeschieden wird; die filtrirte Flüssigkeit wird fast bis zur Trockenheit eingedampft, der Rückstand, salzsaures Glycin, mit Aetzammoniak versetzt, durch absoluten Alkohol gefällt und der Niederschlag mit absolutem Alkohol ausgesüsst.

Das Glycin krystallisirt in farblosen rhombischen Prismen, die zwischen den Zähnen knirschen, weniger süss wie Rohrzucker schmecken, geruchlos und luftbeständig sind, bei 100° verlieren sie kein Wasser, bei 178° schmelzen sie und zersetzen sich; das Glycin löst sich in 4,3 Th. kaltem Wasser, leichter in heissem als kaltem Weingeist, nicht in Aether und kaum in absolutem Alkohol; die Lösungen sind ohne Wirkung auf den polarisirten Lichtstrahl, ohne Reaction auf Pflanzenfarben; von Mineralsäuren und nicht zu concentrirten Alkalien wird es unverändert aufgelöst, von Metallsalzen und Gerbsäure wird es nicht gefällt; mit Bleioxyd, Kupferoxyd und Silberoxyd bildet es krystallisirbare Verbindungen, z. B. $C_4H_5NO_4 . CuO$, die bei 100° 1 Aeq. Wasser verlieren. Mit Säuren verbindet es sich meist in mehreren Verhältnissen zu krystallisirbaren, Lakmus röthenden Salzen. Schwefelsaures Kupferoxyd und Kali geben mit Glycin eine lasurblaue Lösung, die kein Kupferoxydul beim Erhitzen ausscheidet. Im Kreise eines galvanischen Stroms wird das Glycin sehr bald zerlegt, am negativen

Pole zeigt sich alkalische Reaction, am positiven saure. Wird das Glycin mit concentrirter Kalilösung, Baryt oder Bleioxydhydrat erhitzt, so nimmt die Flüssigkeit unter Ammoniakentwicklung eine prächtig feuerrothe Farbe an, die bei fortgesetzten Erwärmen wieder verschwindet. Wird dagegen Glycin mit Kalihydrat geschmolzen, so zersetzt es sich analog dem Leucin und Sarkosin nach folgender Gleichung in *Ameisensäure* u. s. w.: $C_4H_5NO_4 + 3\,KO\,.\,HO = 2\,KO\,.\,CO_2 + H_3N + 4\,H + KO\,.\,C_2HO_3$. Auch durch Chlorgas, übermangansaures Kali, chlorsaures Kali und Salpetersäure bildet sich aus dem Glycin eine bisher noch nicht näher untersuchte Säure.

Aus den Salzen hat man für das Glycin die Formel $C_4H_4NO_3 + HO$ abgeleitet. Das salzsaure Glycin bildet mit Platinchlorid die Verbindung $C_4H_5NO_4\,.\,HO\,.\,PtCl_2$; überhaupt bildet es mit Säuren und andern Salzen leicht Doppelverbindungen.

Wird Glycin mit Stickstoffoxyd behandelt, so bildet sich unter Entwicklung von Stickstoffgas eine stickstofffreie Säure, wahrscheinlich $= C_4H_4O_6$ zusammengesetzt; man könnte daher das Glycin als das Amid dieser Säure betrachten, denn $C_4H_4O_6 + H_3N - 2\,HO = C_4H_5NO_4$.

Zweite Gruppe.

Xanthin. $C_{10}H_4N_4O_4$.

Dieser Körper, der ursprünglich *Xanthic-Oxyd*, später *Harnoxyd*, auch *harnige Säure* genannt wurde, ist einigemal in Harnsteinen gefunden worden, aus denen er durch Auflösen in Kalilauge und Fällen mittelst Kohlensäure erhalten wurde.

Das Xanthin ist ein weisses amorphes Pulver, welches beim Trocknen blassgelbe, harte Stücken bildet, die beim Reiben Wachsglanz annehmen; es löst sich nur wenig in heissem Wasser, Salzsäure und Oxalsäure, leicht dagegen in ätzenden Alkalien, aus denen es schon durch Kohlensäure ausgetrieben wird. Von Salpetersäure wird dieser Körper beim Erwärmen ohne Gasentwicklung aufgelöst; beim Abdampfen hinterlässt die Lösung einen gelben Rückstand (keinen rothen, wie die Harnsäure), der auch durch Ammoniak nicht roth wird, in Aetzkali sich aber mit rothgelber Farbe auflöst. Weder mit Säuren noch mit Alkalien ist es in bestimmten Proportionen zu verbinden.

Hypoxanthin. $C_{10}H_4N_4O_2$.

Diese Substanz ist bis jetzt in der Milzpulpe und im Herzfleische des Rindes, so wie auch im Rindsblute gefunden worden. Die durch Aus-

kochen der Milz mit Wasser erhaltene Flüssigkeit wird durch Barytwasser gefällt, die filtrirte Flüssigkeit setzt beim Verdunsten noch Barytsalze ab; aus der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit wird durch Schwefelsäure noch Baryt gefällt; alle diese Barytniederschläge enthalten (neben phosphorsaurem, kohlensaurem und schwefelsaurem Baryt) Hypoxanthin; dieses wird aus jenem durch verdünnte Kalilauge ausgezogen und aus dieser Lösung durch Salzsäure oder Kohlensäure zugleich mit Harnsäure niedergeschlagen. Durch Auflösen in Kali und Fällen der Harnsäure durch Salmiak wird das Hypoxanthin von dieser Säure getrennt; aus der alkalischen Lösung wird das Hypoxanthin durch Kohlensäure praecipitirt.

Dieser Körper bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, ohne Geschmack und Reaction auf Pflanzenfarben, löst sich erst in 1090 Th. kaltem und 180 Th. heissem Wasser; in kochendem Weingeist etwas löslich. In kochender Salpetersäure löst es sich unter Gasentwicklung, beim Erkalten scheidet sich ein weisser, krystallinischer Körper aus; auch von Bleihyperoxyd wird es in einen neuen krystallinischen Körper verwandelt. In kalter Salzsäure löst es sich gar nicht, in heisser nur wenig, bildet beim Verdunsten keine Krystalle. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich ohne Schwärzung und scheidet bei der Verdünnung mit Wasser keine Krystalle aus.

Theobromin. $C_{14}H_8N_4O_4$.

Dieser Körper, der seiner Zusammensetzung nach sich vom Caffeïn nur durch 2 CH unterscheidet, findet sich in den Bohnen von *Theobroma Cacao;* aus diesen wird er erhalten, wenn deren wässriges Decoct mit Bleizucker gefällt und abgedampft wird; aus dem Rückstand wird er durch Alkohol ausgezogen und durch Umkrystallisiren gereinigt; er ist weiss, krystallinisch, luftbeständig, in Wasser schwerlöslich und in Alkohol und Aether noch weniger löslich; ohne Reaction auf Pflanzenfarben.

Salzsaures Theobromin, $C_{14}H_8N_4N_4 . HCl$, krystallisirt aus der heissen Lösung in concentrirter Salzsäure, verliert beim Kochen mit Wasser oder beim Trocknen bei 100° den ganzen Gehalt an Salzsäure, mit Platinchlorid bildet sich eine krystallisirbare Doppelverbindung $= C_{14}H_8N_4C_4 . HCl + PtCl_2 + 4 HO$.

Salpetersaures Theobromin, $C_{14}N_8N_4O_4 . HO . NO_5$, krystallisirt in schiefen rhombischen Prismen und verliert beim Kochen oder beim Erwärmen auf 100° den ganzen Säuregehalt.

Mit Bleihyperoxyd und Schwefelsäure behandelt, giebt das Theobromin einen dem Alloxan ähnlichen Körper, der die Haut purpurroth färbt, aus Schwefelwasserstoff Schwefel ausscheidet und mit etwas Talkerde indigblau wird.

Ein ähnlicher Körper wird neben Methylamin bei Einwirkung von Chlor auf Theobromin gebildet.

Caffeïn. $C_{16}H_{10}N_4O_4$.

Dieser Körper findet sich nicht blos in den Früchten von *Coffea arabica*, sondern auch in den Blättern von *Thea Bohea* und *Paullinia sorbilis* und ist deshalb auch *Theeïn* und *Guaranin* genannt worden.

Man erhält es entweder aus dem Decocte grüner Kaffeebohnen oder grünen oder schwarzen Thees dadurch, dass man dasselbe mit basisch essigsaurem Bleioxyd fällt, und dann zu der filtrirten Flüssigkeit noch so lange frisch gefälltes Bleioxyd zusetzt als dieses noch gefärbt wird; das etwa noch in Lösung befindliche Blei wird durch Schwefelwasserstoff gefällt und die filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation abgedampft; durch Umkrystallisiren wird der Stoff leicht entfärbt. Aus dem Thee kann man es auch erhalten, wenn man diesen in einem eisernen Topfe allmählich erhitzt, nachdem man den Thee mit Filtrirpapier bedeckt und auf den Topf eine Papierhaube gestürzt hat.

Es bildet weisse seidenglänzende Nadeln, ist wenig löslich in kaltem Wasser und Weingeist, leicht in heissem und in Aether; es löst sich leicht in Säuren, wird aber aus diesen Lösungen nicht durch Alkalien gefällt; beim Erhitzen schmilzt es und lässt sich ohne Zersetzung sublimiren. Auf Pflanzenfarben wirkt es nicht, giebt mit Säuren keine entschiedenen Salze, allein aus salzsaurer Lösung mit Platinchlorid einen körnig krystallinischen, schwerlöslichen Niederschlag, $C_{16}H_{10}N_4O_4 . HCl + PtCl_2$, mit salpetersaurem Silberoxyd und Quecksilberchlorid geht es unmittelbar krystallinische, schwerlösliche Verbindungen ein.

Wird Caffeïn mit Natronkalk auf 180° erhitzt, so tritt es an diesen Cyan ab, was andere Alkaloïde nicht thun, während Methylamin entweicht.

Mit Barytwasser gekocht, bildet das Caffeïn kohlensauren, ameisensauren und cyansauren Baryt.

Wird Caffeïn mit Salpetersäure gekocht, so bildet sich ein in sechsseitigen Tafeln krystallisirendes saures Salz; wird es aber mit Salpetersäure verdunstet, so hinterlässt es eine gelbe Masse, die durch Ammoniak roth wird (ähnlich der Harnsäure); in Wasser löst sie sich dann mit rother Farbe auf, durch Aetzkali wird sie nicht blau, wie bei der Harnsäure, sondern zerstört.

Wird Chlorgas nur kurze Zeit in mit Wasser zu Brei angerührtes Caffeïn geleitet, so bildet sich neben salzsaurem Methylamin Chlorcaffeïn, $C_{16}(H_9Cl)N_4O_4$. Dasselbe krystallisirt in Nadeln, löslich in Wasser und Alkohol.

Wird das Chlorgas längere Zeit in jenen Brei geleitet, so bildet sich neben Chlorcyan und salzsaurem Methylamin *Amalinsäure* und aus dieser gleichzeitig *Cholestrophan*. Beim Verdunsten der Flüssigkeit scheiden sich zuerst

Krystalle von salzsaurem Methylamin aus; durch Auswaschen mit kaltem Wasser und Weingeist oder durch Auflösen in kochendem werden die Krystalle der Amalinsäure gereinigt.

Amalinsäure, $C_{12}H_7N_2O_8$, farblos durchsichtige Krystalle ohne Krystallwasser, unlöslich in Weingeist, wenig löslich in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser, röthet Lakmus schwach. Mit Kali, Natron und Baryt bildet sie Salze von dunkelveilchenblauer Farbe; durch Ammoniak werden die Krystalle dieser Säure erst roth, dann dunkelviolett gefärbt; der gebildete Körper löst sich mit der Farbe des Murexids in Wasser auf. Auf der Haut bringen die Lösungen der Säure widrig riechende rothe Flecke hervor, gleich dem Alloxan; Silbersalze werden von der Säure reducirt, wie durch Alloxantin.

Murexoïn, $C_{36}H_{23}N_{10}O_{15}$, entsteht, wenn Amalinsäure mit Wasser befeuchtet, Luft und Ammoniakdämpfen ausgesetzt, dann bis zur Verdunstung des adhaerirenden Ammoniaks liegen gelassen und endlich aus Wasser oder Alkohol krystallisirt wird. Zinnoberrothe, vierseitige Prismen; unter dem Polirstahl nimmt es Metallglanz und Goldfarbe an; zum Theil unzersetzt flüchtig als violetter Rauch; beim Eindampfen verlieren die prachtvoll gefärbten Lösungen ihre Farbe; auf Zusatz einer Säure lassen sie gelbe Krystalle fallen (*Murexoan?*).

Cholestrophan, Nitrotheeïn, $C_{10}H_6N_2O_6$, wird durch Einwirkung von Salpetersäure auf Caffeïn oder längere Einwirkung von Chlor auf Amalinsäure erhalten ($C_{12}H_7N_2O_8 + O = C_2HO_3 + C_{10}H_6N_2O_6$). Dasselbe ist dem Cholesterin sehr ähnlich, es bildet entweder kleine irisirende Blättchen oder breite, oft zolllange, silberglänzende, farblos durchsichtige Blätter, sublimirt sich bei 100^0 unzersetzt, löslich in Alkohol, besonders in heissem; mit ätzenden Alkalien erhitzt, wird es in Ammoniak, Oxalsäure und einen nicht untersuchten Stoff zerlegt.

Auch in seinen Umwandlungsproducten bietet also das Caffeïn die grösste Analogie mit der Harnsäure dar. Man kann mit Rochleder das Caffeïn als eine Verbindung von blausaurem Methylamin mit einer der hypothetischen Urilsäure (vergl. oben S. 363) entsprechenden Säure ansehen, in welcher Urilsäure mit 2 Aeq. Elaylgas $= C_4H_4$ verbunden ist; diese *Bielurilsäure* würde die Zusammensetzung $= C_8H_2O_4 . C_4H_4$ haben und das Caffeïn $= C_2H_4N . HC_2N + C_4H_4 . C_8N_2O_4$, das Chlorcaffeïn $= C_2NCl + C_2H_5N + C_4H_4 . C_8N_2O_4$. Die Amalinsäure entspricht dem Alloxantin; sie entsteht, wie dieses aus der Urilsäure, so aus der Bielurilsäure durch Aufnahme von Sauerstoff und Wasser; das Cholestrophan entspricht seiner Bildung, seiner Zusammensetzung und Zerlegungsweise nach der Parabansäure, das Murexoïn dem Murexid.

Urilsäure	Bielurilsäure
$C_8N_2O_4$.	$C_8N_2O_4 . C_4H_4 = C_{12}H_4N_2O_4$.
Alloxantin	Amalinsäure
$C_8H_3N_2O_8 + 2HO = C_8H_5N_2O_{10}$.	$C_8H_3N_2O_8 . C_4H_4 = C_{12}H_7N_2O_8$.
Parabansäure	Cholestrophan
$C_6N_2O_4 + 2HO = C_6H_2N_2O_6$.	$C_6N_2O_4 . C_4H_4 + 2HO = C_{10}H_6N_2O_6$.
Murexid	Murexoïn
$C_{24}H_{11}N_{10}O_{15} + HO = C_{24}H_{12}N_{10}O_{16}$.	$C_{24}H_{11}N_{10}O_{15} . C_{12}H_{12} = C_{36}H_{23}N_{10}O_{15}$.

Dritte Gruppe.

Chinin. $C_{20}H_{12}NO_2$.

Chinin und Cinchonin kommen in den meisten Chinarinden mit einander in verschiedenen Verhältnissen gemengt vor. Von der Menge Me-

thoden, die man zur Darstellung dieser beiden Körper empfohlen hat, sei nur folgende angeführt: die Chinarinde wird zuerst zur Entfernung der Säuren, des Extractivstoffs und Harzes mit sehr verdünnter Kalilauge ausgekocht, nach Entfernung der Flüssigkeit mit schwefelsäurehaltigem Wasser mehrmals ausgezogen, der Auszug mit kohlensaurem Baryt gesättigt, filtrirt und durch kohlensaures Kali die beiden Alkaloïde gefällt; diese löst man nun in Weingeist auf; beim Verdunsten schiesst zuerst das Cinchonin in grossen Krystallen an; die Mutterlauge, welche neben Chinin noch Cinchonin enthält, wird mit Schwefelsäure neutralisirt; beim Abdampfen der etwas sauren Lösung der Salze schiesst zuerst das schwefelsaure Chinin an. Beide Alkaloïde lassen sich auch durch Aether trennen.

Das Chinin krystallisirt nur schwer und zwar in feinen seidenglänzenden Nadeln mit 3 At. Wasser, die es bei 120° verliert; es ist luftbeständig, geruchlos, von sehr bitterm Geschmack, schmilzt bei 90° zu einer weissen, durch Reiben negativ elektrisch werdenden Masse, löst sich in 400 Th. kaltem und 350 Th. heissem Wasser, aber schon in 2 Th. Weingeist und in 60 Th. Aether; auch in Alkalien und Kalkwasser ist es bemerkbar auflöslich, die wässrige und alkoholische Lösung reagirt stark alkalisch. Mit Säuren giebt es saure und neutrale, meist krystallisirbare Salze, von sehr bitterm Geschmack.

Rhodankalium giebt aus den Lösungen dieser Salze beim Umschütteln nach einiger Zeit einen grüngelben Niederschlag. Setzt man zu einer verdünnten Lösung eines Chininsalzes einige Tropfen Schwefelsäure, so tritt eine blaue Färbung ein, leitet man alsdann etwas Chlor hindurch, so wird die Flüssigkeit auf Zusatz von Ammoniak grün, oder braun, wenn noch mehr Chlor hinzutrat. Setzt man zu einer Chininlösung etwas salzsäurefreies Chlorwasser, und fügt dann Cyaneisenkalium in feinem Pulver hinzu, bis letzteres sich hellrosenroth färbt: so geht die Farbe allmählich ins Tiefdunkelrothe über. Salzsaures Chinin giebt aus einer sauren Lösung mit Platinchlorid einen orangegelben Niederschlag $= 2\,(C_{20}H_{12}NO_2 + HCl) + PtCl_2$. Mit Kalihydrat geschmolzen giebt es Leukolin $(C_{20}H_{12}NO_2 - (CO_2 + 4\,H) = C_{19}H_8N)$.

Bas. salzsaures Chinin, $2\,\overset{+}{Ch} + HCl + 3\,HO$, bildet ein krystallinisches Pulver oder linsenförmige Krystalldrusen.

Bas. schwefelsaures Chinin, $2\,(\overset{+}{Ch}\,.\,HO)\,.\,SO_3 + 6\,HO$, feine seidenglänzende Nadeln oder Blättchen, phosphorescirt bei 100° im Dunkeln. verliert in trockner Luft 6 Aeq. Wasser; löst sich in 740 Th. kaltem und 30 Th. heissem Wasser, leichter löslich in Weingeist, wenig in Aether.

Neutrales, schwefelsaures Chinin, $\overset{+}{Ch}\,.\,HO\,.\,SO_3 + 7\,HO$, krystallisirt schwierig, löst sich in 11 Th. kaltem Wasser, verliert bei 100° 7 Aeq. Wasser.

Bas. phosphorsaures Chinin, $3\,(\overset{+}{Ch}\,.\,HO)\,.\,PO_5 + 6\,HO$, feine, seidenglänzende Nadeln, die bei 100° 6 At. Wasser verlieren.

Baldriansaures Chinin, $2\,\overset{+}{Ch} + \overline{V} + 4\,HO$, krystallisirt in perlmutterglänzenden, rhomboëdrischen Tafeln oder sternförmig gruppirten Nadeln, riecht nach Baldriansäure, schmeckt sehr bitter, ist luftbeständig, löst sich in 110 Th. kaltem und 40 Th. siedendem Wasser; es ist auch in Alkohol und Aether löslich.

Der harzartige Körper, der bei der Bereitung der Chinaalkaloïde abgeschieden wird, ist *Chinoïdin* genannt und als eine amorphe isomere Modification des Chinins erkannt worden.

Das neuerdings entdeckte Pseudochinin scheint identisch mit dem Chinoïdin zu sein.

Cinchotin, $C_{20}H_{12}NO_2$, wurde theils als Bestandtheil des käuflichen Chinoidins, theils dem Cinchonin eingemengt gefunden; aus der alkoholischen Mutterlauge des letztern krystallisirt es in rhomboïdalen Formen, von beträchtlicher Grösse und Diamantglanz, leicht löslich in Aether, in der Wärme werden die Krystalle opak, schmelzen zu einer nach dem Erkalten amorphen Masse und können dann nicht wieder krystallisirt erhalten werden.

Cinchonin. $C_{20}H_{12}NO$.

Diese Chinabasis krystallisirt leicht in grössern, geschobenen vierseitigen Säulen, von stark lichtbrechender Kraft, ist ohne Geruch und fast geschmacklos, luftbeständig, verliert in der Wärme kein Wasser und ist theilweise unzersetzt sublimirbar, wobei die weissen Nebel des Cinchonins einen aromatischen Geruch verbreiten; in kaltem Wasser unlöslich, löst sich erst in 2500 Th. heissem Wasser, leicht in Weingeist, nicht in Aether und ätzenden Alkalien; die alkoholische Lösung reagirt alkalisch. Von concentrirter Salpetersäure wird es nicht verändert. Die Cinchoninsalze sind leicht krystallisirbar und meistens leichter löslich als die entsprechenden Chininsalze, aber ebenfalls von sehr bitterm Geschmack; sie geben mit Rhodankalium einen Niederschlag von kleinen, glänzenden Flittern.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat giebt es, wie das Chinin, Leukolin ($C_{20}H_{12}NO + HO) - CO_2 + 5\,H = C_{19}H_8N$.

Auch im Cinchonin kann ein Theil des Wasserstoffs durch Chlor und Brom vertreten werden, ohne dass der Körper seine basischen Eigenschaften verliert.

Aricin. $C_{20}H_{12}NO_3$.

Dieser Körper, auch *Cusconin* und *Cinchovatin* genannt, stellt die dritte Oxydationsstufe des Radicals der Chinabasen dar; er ist bis jetzt nur in der *China de Cusco* und *China Jaën* gefunden worden, wird wie das Chinin dargestellt, krystallisirt in Nadeln und langen Prismen, schmeckt wenig bitter, löst sich in Aether und Alkohol, reagirt alkalisch, schmilzt

ohne Zersetzung bei + 185° bis 190°, wird von concentrirter Salpetersäure mit grüner Farbe aufgelöst.

In der *China de Para* wurde eine Pflanzenbase gefunden, die man *Paricin* nannte, die aber eine amorphe isomere Modification des Aricins ist, wie Chinoïdin eine solche des Chinins.

Morphium. $C_{34}H_{19}NO_6$.

Dieses Alkaloïd, dessen Zusammensetzung auch = $C_{34}H_{18}NO_6$ angenommen wird, findet sich im Opium. Der Darstellungsweisen desselben sind fast unzählige empfohlen worden; eine der einfachsten Bereitungsmethoden ist folgende: man versetzt das in saurem Wasser gelöste Opium mit Kochsalz, filtrirt, fällt das Morphium mit Ammoniak, löst dann in Salzsäure, versetzt die Lösung nochmals mit Kochsalz und fällt endlich von Neuem.

Farblose vierseitige, rechtwinklige Säulen mit 2 At. Krystallwasser, von sehr schwachem Geschmack, schmilzt beim Erwärmen und erstarrt beim Erkalten krystallinisch, löst sich in 500 Th. siedendem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, aber in 24 Th. kochendem, nicht in Aether, vollständig in Aetzkali und Kalkwasser; es reagirt alkalisch. Seine Salze sind krystallisirbar, von sehr bitterm Geschmack, in Wasser und Alkohol löslich.

Das Morphium wird bei stärkerem Erhitzen purpurroth und verbrennt mit rother Flamme, wird von concentrirter Salpetersäure roth gefärbt, von schwefelsäurehaltiger Salpetersäure grün, zersetzt Iodsäure so, dass Iod ausgeschieden wird; seine neutralen Salze geben mit neutralem Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung; edle Metalle werden reducirt; die Morphiumsalze werden durch Rhodankalium nicht gefällt.

Salzsaures Morphium, $\overset{+}{M}.HCl + 6\,HO$, krystallisirt in seidenglänzenden Büscheln von Prismen, luftbeständig.

Schwefelsaures Morphium, $\overset{+}{M}.HO.SO_3 + 5\,HO$, farblose, seidenglänzende Büschel von Prismen, verliert beim Trocknen ohne Zersetzung nur 5 At. Wasser.

Phosphorsaures Morphium krystallisirt in dicken, ungleich sechsseitigen Säulen.

Rhodanwasserstoffsaures Morphium, $\overset{+}{M}.HO.HC_2NS_2$, glänzende bei 100° schmelzende Nadeln, leicht löslich.

Essigsaures Morphium, $\overset{+}{M}.HO.\overline{A}$, krystallisirt in büschelförmig vereinigten Prismen, schmeckt sehr bitter, leichter in Wasser als in Alkohol löslich.

Mekonsaures Morphium nicht krystallisirbar.

Der grünliche Körper, welcher bei Behandlung von Morphium mit einem geringen Ueberschusse von Schwefelsäure entsteht, ist *Sulphomorphid* genannt und seine Zusammensetzung = $C_{34}H_{18}NSO_8$ gefunden worden.

Narkotin. $C_{46}H_{25}NO_{14}$.

Diese schwächere Pflanzenbase findet sich ebenfalls im Opium; man gewinnt sie daraus auf folgende Weise: der aus dem wässrigen Opiumextract durch Kochsalz entstandene Niederschlag wird in Wasser gelöst, durch Talkerde oder Kalk gefällt und das Praecipitat mit Aether ausgezogen.

Es krystallisirt in geraden rhombischen Säulen oder plattgedrückten, grossen Nadeln, ist ohne Geschmack und Geruch, schmilzt bei 170° und erstarrt bei 130° wieder; in kaltem Wasser fast unlöslich, in 500 Th. heissem Wasser auflöslich; 100 Th. 85% Alkohol lösen beim Kochen 5 Th., von denen 4 beim Erkalten sich wieder ausscheiden; in kochendem Aether lösen sich 2%, in kaltem 1% auf; in wässrigen Alkalien und Kalkwasser ist es unlöslich; mit Eisenoxydsalzen und concentrirter Salpetersäure giebt es keine Reaction; von salpetersäurehaltiger Schwefelsäure wird es blutroth gefärbt.

Die Narkotinsalze sind meist krystallisirbar, in Wasser, viele auch in Alkohol und Aether löslich, von bitterm Geschmack und saurer Reaction. Durch Rhodankalium werden sie nicht gefällt.

Cotarnin, $C_{26}H_{15}NO_6 + 2\,HO$, wird ebensowohl gebildet, wenn Narkotin mit Schwefelsäure und Braunstein behandelt wird, als wenn das Platindoppelsalz des Narkotins ($\overset{+}{N}.HCl + PtCl_2$) mit Platinchlorid in grossem Ueberschusse gekocht wird; in beiden Fällen bildet sich neben dem Cotarnin Opiansäure. Bei der letztern Methode bilden sich während des Siedens auf der Oberfläche rothe Krystalle, diese sind das Platindoppelsalz des Cotarnins; dieses wird daraus abgeschieden, wenn die rothen Krystalle mit Ammoniak erhitzt und gleichzeitig Schwefelwasserstoff hineingeleitet wird. Durch Salzsäure wird dann das gebildete Schwefelplatin aus der Lösung gefällt und aus der filtrirten Flüssigkeit das Cotarnin.

Dasselbe krystallisirt in farblosen, sternförmig vereinigten Nadeln, von bitterm Geschmack, schmilzt bei 100°, löst sich wenig in Wasser, in Alkohol mit brauner Farbe, ohne dass es daraus wieder krystallisirt erhalten werden kann, löst sich leicht in Aether und in Ammoniak, aber nicht in Kali; von Salpetersäure wird es mit dunkelrother Farbe gelöst, reagirt schwach alkalisch. Die Salze sind meist leicht löslich.

Narkogenin, $C_{36}H_{18}NO_{10}$, hat im isolirten Zustande noch nicht dargestellt werden können; es bildet sich, wenn das Narkotindoppelsalz mit bedeutend weniger Platinchlorid behandelt wird, als zur Bildung des Cotarninsalzes nöthig ist; durch Behandlung mit Ammoniak zerfällt es in Narkotin und Cotarnin.

Opiansäure, $C_{29}H_9O_9 . HO$, bildet sich immer neben dem Cotarnin und wird aus der sauren Flüssigkeit durch einfaches Concentriren und Krystallisiren erhalten.

Sie bildet dünne, schmale, farblose Blätter, ist geruchlos, von schwach bitterlichem Geschmack und schwach saurer Reaction, sie schmilzt bei + 140°, ohne Wasser zu verlieren; an der Luft erhitzt raucht sie und verflüchtigt sich unter Entwicklung eines vanilleartigen Geruchs, löst sich in heissem Wasser in solcher Menge, dass die Lösung beim Erkalten erstarrt; bildet mit Basen meist krystallisirbare **Salze**.

Wird opiansaures Ammoniak unter Umrühren bis einige Grade über + 100° erhitzt, so verwandelt sich dieses in **Opiammon**, $C_{40}H_{19}NO_{16}$: ein blassgelbes Pulver, mikroskopische Krystalle bildend, leicht schmelzbar, bei höherer Temperatur giebt es einen gelben Dampf, in kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol löslich, durch Säuren ebensowohl als durch kaustisches Ammoniak wird es in Opiansäure und Ammoniak zersetzt ($C_{40}H_{19}NO_{16} + 2\ HO = 2\ C_{20}H_9O_9 + H_3N$).

Wird Opiammon mit Kalilauge erhitzt, so bildet es neben Opiansäure eine stickstoffhaltige, citronengelbe Säure, *Xanthopensäure*.

Wird Opiansäure in kochendem, schweflige Säure enthaltendem Wasser aufgelöst, so scheidet sich **opianschweflige Säure**, $C_{20}H_6O_7 + 2\ SO_2$, in Gestalt einer durchsichtigen, krystallinischen Masse ohne Geruch ab.

Wird Schwefelwasserstoff in eine siedend heisse, gesättigte Lösung von Opiansäure geleitet, so scheidet sich beim Erkalten bis auf + 70° **Sulfopiansäure**, $C_{20}H_9S_2O_7 + HO$, als gelbes Pulver ab, welches beim Sieden schmilzt und beim Erkalten zu einem amorphen, schwefelgelben Körper erstarrt: in Alkohol mit gelber Farbe löslich; die vorher nicht geschmolzene Säure krystallisirt aus der Alkohollösung, die geschmolzene aber nicht.

Die Zusammensetzung dieser Körper liesse sich nach **Wöhler** vielleicht so betrachten: Opiammon $= NH_4O . C_{20}H_6O_7 + HO . C_{20}H_6O_7$; die Sulfopiansäure $= HO + C_{20}H_6O_7 + 2\ HS$), die opianschweflige Säure $= HO + (C_{20}H_6O_7 + 2\ SO_2)$ und die Opiansäure selbst $= HO + (C_{20}H_6O_7 + 2\ HO)$; in den drei letztgenannten Körpern wäre entweder Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure oder Wasser (!) der Paarling der Säure des Opiammons.

Wird Opiansäure mit Bleihyperoxyd gekocht und verdünnte Schwefelsäure tropfenweis zugesetzt, so bildet sich **Hemipinsäure**, $C_{10}H_4O_5 + HO$, welche in vierseitigen, farblosen Prismen krystallisirt, von saurem, adstringirenden Geschmacke, verliert unter 100° 2 At. Krystallwasser; in glänzenden Blättern sublimirbar, schmelzbar, verbrennt mit rusender Flamme, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, röthet Lakmus stark; mit Braunstein und Schwefelsäure verwandelt sie sich ganz in Kohlensäure und Wasser.

Bei der Zerlegung des Cotarninplatinsalzes durch Schwefelwasserstoff wird eine noch nicht genau analysirte, in Rhombenoktaëdern krystallisirende Säure gebildet, die **Apophyllensäure**.

Im Opium sind neben dem hier beschriebenen Narkotin noch zwei ganz ähnliche und zwar homologe Basen enthalten, die sich dadurch von einander unterscheiden, dass die eine bei 200° mit Kalihydrat behandelt, Methylamin, die eben beschriebene wahrscheinlich Aethylamin und die dritte Propylamin liefert; wir haben also ein *Methylnarkotin* $= C_{44}H_{23}NO_{14}$, ein *Aethylnarkotin* $C_{46}H_{25}NO_{14}$ und ein *Propylnarkotin* $= C_{48}H_{27}NO_{14}$.

Codeïn. $C_{36}H_{21}NO_6$.

Auch diese Pflanzenbase findet sich im Opium und zeigt sich der empirischen Formel nach als niedere Oxydationsstufe des auch im Morphin enthaltenen Radicals. Nachdem aus dem Opiumauszuge Narkotin und Morphium entfernt, Mekonsäure durch Chlorcalcium, und mehrere andre organische Stoffe durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt worden sind, versetzt man die rückständige Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali, dampft ein und extrahirt den Rückstand mit Aether.

Es krystallisirt aus Wasser in regelmässigen, farblosen, durchsichtigen Oktaëdern mit 2 At. Wasser (welche bei 100° entweichen) aus Aether in wasserfreien kurzen Nadeln, welche bei 150° ohne Gewichtsverlust schmelzen; von bitterm Geschmack; löst sich in 80 Th. kaltem und 17 Th. siedendem Wasser, in Weingeist und Aether leicht löslich, unlöslich in ätzenden Alkalien, reagirt stark alkalisch, fällt Eisen-, Blei-, Kupfer-, Kobalt-, Nickel- und andere Metalloxyde aus ihren Lösungen, giebt weder mit Salpetersäure noch mit Eisenoxydsalzen eine Färbung. Mit Säuren bildet es meist leicht krystallisirbare S a l z e, die durch Rhodankalium gefällt werden.

R h o d a n w a s s e r s t o f f s a u r e s C o d e ï n, $\overset{+}{Cd}.HO.HC_2NS_2$, krystallisirt in wasserhellen Nadeln, die bei 100° schmelzen.

Amorphes Codeïn, $C_{36}H_{21}NO_6$, entsteht, wenn krystallisirtes Codeïn mit mässig concentrirter Schwefelsäure digerirt, und dann durch kohlensaures Natron gefällt wird: ein graues Pulver mit grünlichem Scheine, unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol, aus letzterm durch Aether fällbar, schmilzt bei 100° zu einer schwarzen harzigen Masse, bildet mit Säuren amorphe Salze.

Nitrocodeïn, $C_{36}H_{20}(NO_4)NO_6$, entsteht auf Einwirkung von Salpetersäure, krystallisirt in seidenglänzenden hellrehfarbenen Nadeln, ohne Krystallwasser, löslich in heissem Wasser, bildet mit Säuren Salze.

In ähnlicher Weise sind durch Substitution einzelner Wasserstoffatome durch Chlor und Brom noch folgende mit Säuren Salze gebende Stoffe dargestellt worden: *Chlorcodein*, $C_{36}H_{20}ClNO_6 + 3HO$, *Bromcodeïn*, $C_{36}H_{20}BrNO_6$, *Tribromcodeïn*, $C_{36}H_{18}Br_3NO_6$ und endlich noch durch Paarung mit Cyan *Dicyancodeïn*, $C_{36}H_{21}NO_6 . 2C_2N$.

Narceïn. $C_{28}H_{20}NO_{12}$.

Dieser Körper findet sich auch im Opium und hat so wenig Neigung sich mit Säuren zu verbinden, dass er kaum den Basen beigezählt werden kann.

Nachdem aus der wässrigen Opiumlösung durch Ammoniak Morphium

und Narkotin, und durch Barytwasser die Mekonsäure gefällt worden ist, lässt man die mit Ammoniak übersättigte Flüssigkeit einige Tage stehen; das in Krystallen angeschossene Narceïn wird ausgepresst und umkrystallisirt.

Es bildet farblose Nadeln, von bitterm Geschmack; löst sich sehr wenig in Wasser, leicht in Alkohol, nicht in Aether, schmilzt bei 92°, wird bei höherer Temperatur zersetzt; es scheint mit Säuren keine bestimmten Verbindungen einzugehen, wird durch wasserhaltige Mineralsäuren, vorzüglich Salzsäure, blau gefärbt, bei grosser Verdünnung verschwindet die Farbe, kann aber durch Zusatz von Chlorcalcium wieder hergestellt werden.

Papaverin. $C_{40}H_{21}NO_8$.

Dasselbe findet sich im Opium; der aus dem wässrigen Auszuge des Opiums durch Natron erhaltene Niederschlag wird mit Weingeist ausgezogen; der trockne Rückstand dieses Auszugs mit verdünnter Säure behandelt und die saure Lösung durch Ammoniak gefällt; das harzartige Praecipitat wird in verdünnter Salzsäure gelöst und mit essigsaurem Kali versetzt; hierdurch fällt ein harziger Körper nieder, der mit kochendem Aether behandelt eine Lösung giebt, aus welcher beim Erkalten sich das fragliche Alkaloïd krystallinisch ausscheidet.

Es bildet weisse, spiessige Krystalle, in kaltem Weingeist und Aether schwerlöslich, in heissem leichter, unlöslich in Wasser, geröthetes Lakmus wird kaum gebläut. Es zeichnet sich dadurch aus, dass es mit concentrirter Schwefelsäure übergossen eine blaue Farbe annimmt.

Salzsaures Papaverin, $\overset{+}{P}.HCl$, gerade, rhombische Prismen; mit *Platinchlorid* bildet es eine gelbe, in Wasser und Alkohol unlösliche Verbindung.

Salpetersaures Papaverin, $\overset{+}{P}.NO_5.HO$, krystallisirbar.

Atropin. $C_{34}H_{23}NO_6$.

Diese Pflanzenbasis ist identisch mit dem Daturin, findet sich daher nicht blos in *Atropa Belladonna*, sondern auch in *Datura Strammonium*. Diese Basis bildet farblose, stark glänzende, meist büschelförmig vereinigte Nadeln, geruchlos, luftbeständig, löst sich in 299 Th. Wasser, sehr leicht in Weingeist, weniger in Aether; durch Erwärmen löst es sich in beiden

Menstruis bei weitem leichter, schmilzt bei 90o ohne Gewichtsverlust und verwandelt sich beim Erkalten in eine brüchige, farblos durchsichtige Masse; bei höherer Temperatur verflüchtigt es sich nur zum Theil unzersetzt; entzündet verbrennt es mit hellleuchtender Flamme, reagirt sehr stark alkalisch und bildet mit Säuren Salze, welche meistens nicht krystallisiren, in Wasser und Weingeist löslich, in Aether schwerlöslich sind. Die Lösung der salzsauren Verbindung giebt mit Platinchlorid einen pulvrigen Niederschlag, der sich bald harzig zusammenballt; dagegen bewirkt Goldchlorid einen schwefelgelben, krystallinischen, in Salzsäure wenig löslichen Niederschlag ($C_{34}H_{23}NO_6 . HCl + AuCl_3$).

Solanin. $C_{84}H_{68}NO_{28}$.

Diese Salzbase findet sich in den Beeren von *Solanum nigrum*, in den Stengeln von *Sol. Dulcamara* und den Kartoffelkeimen; aus letztern erhält man sie, wenn man diese zerschneidet und mit salzsäurehaltigem Wasser 12 Stunden lang macerirt, dann mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction versetzt und den Niederschlag 24 Stunden stehen lässt; der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird dann mit Alkohol von 48% ausgekocht, aus dem beim Erkalten ein Theil des Solanins krystallinisch anschiesst, ein andrer beim Verdunsten des Alkohols sich als amorphe, opodeldocähnliche Masse ausscheidet.

Das Solanin bildet glatte Prismen; aus Lösungen praecipitirt bildet es eine hornähnliche Masse, die aber aus mikroskopischen Krystallen besteht, farblos, geruchlos, von schwach bitterm, ekelhaftem, im Schlunde kratzendem Geschmack, schmilzt über 100°, entzündet verbrennt es ohne Rückstand; bei der trocknen Destillation giebt es saure Producte; wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether und fetten Oelen, leicht in heissem Wasser und fetten Oelen; bläut rothes Lakmus, mit Kalihydrat entwickelt es beim Erwärmen Ammoniak; von concentrirter Schwefelsäure wird es orangeroth gefärbt, später dunkelviolett und braun.

Mit Säuren giebt es lösliche Salze, von denen wenige krystallisiren; es bildet auch saure, gummiähnliche Salze; sehr geneigt ist das Solanin mit andern Salzen Doppelsalze zu bilden. Die Solaninsalze fällen Platinchlorid nicht, reduciren aber Silber- und Goldsalze.

Das amorphe, opodeldocähnliche Solanin verhält sich zum krystallisirbaren wie Chinoïdin zum Chinin; aus den Stengeln der Dulcamara wird nur dieses

amorphe Solanin erhalten; es scheint übrigens eins in das andere durch Behandlung mit Alkohol u. u. w. übergeführt werden zu können.

Veratrin. $C_{34}H_{22}NO_6$.

Diese Basis findet sich nebst Sabadillin in den meisten Veratrumarten. Die Sabadillsamen werden mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen, die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali gesättigt und das abgedampfte Extract mit Alkohol ausgezogen; der durch Abdampfen der alkoholischen Lösung erhaltene Rückstand wird mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen und die Salzbasen durch kohlensaures Natron gefällt; in kochendem Wasser wird nun das Sabadillin und darauf das Veratrin noch einmal in verdünnter Schwefelsäure gelöst und durch kohlensaures Natron gefällt; das Sabadillin scheidet sich aus der kochenden, wässrigen Lösung von selbst aus.

Das Veratrin ist nicht krystallisirbar, weiss, schmeckt brennend scharf, erregt das heftigste Niesen, schmilzt bei 115°, ist sublimirbar, löst sich in Aether; seine Salze sind krystallisirbar und schmecken brennend scharf; durch Rhodankalium werden sie sogleich pulverförmig praecipitirt.

Sabadillin. $C_{20}H_{13}NO_5$.

Dieses findet sich hauptsächlich in den Samen von *Veratrum Sabadilla;* es krystallisirt mit 2 At. Wasser in kleinen, sechsseitigen Säulen, von sehr scharfem Geschmack, schmilzt bei 200°, löst sich in warmem Wasser, giebt krystallisirbare Salze.

Emetin. $C_{37}H_{27}NO_{10}$.

Das Emetin findet sich in der schwarzen Rinde der *Brechwurz* (*Radix Ipecacuanhae*, welche vorzüglich von *Cephaëlis Ipecacuanha* und von *Psychotria emetica* kommt). Die durch Aether vom Fett befreite Wurzelrinde wird mit kochendem Alkohol extrahirt, die alkoholische Lösung etwas abgedampft, mit Wasser versetzt und vom ausgeschiedenen Fett abfiltrirt, die Base mit Talkerde gefällt und aus dem Niederschlage wieder durch Alkohol ausgezogen.

Das Emetin ist ein gelblich weisses Pulver von widrigem Geschmack, luftbeständig, nur das unreine wird an der Luft bräunlich und bäckt zu-

sammen, schmilzt bei 50°, löst sich in etwas heissem Wasser, leicht in Alkohol, nicht in Aether, giebt mit Säuren gummiartige Salze, die durch Rhodankalium sogleich pulverig gefällt werden.

Chelerythrin. $C_{37}H_{16}NO_8$.

Diese Basis ist auch Pyrrhopin und Sanguinarin genannt worden und findet sich im *Chelidonium majus*, im *Glaucium luteum* und in der *Sanguinaria canadensis*. Aus ersterer Pflanze wird es auf die bei dem Chelidonin angegebene Weise bereitet, aus der Sanguinaria aber dadurch, dass man durch den aetherischen Auszug der Wurzel jener Pflanze Salzsäuregas leitet, wodurch die salzsaure Basis ausgeschieden wird; nach bekannten Methoden kann es dann leicht frei und rein erhalten werden.

Dasselbe bildet ein geschmackloses, zum Niesen reizendes, gelbes Pulver, dass durch saure Dämpfe alsbald roth wird, unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, die alkoholische Lösung schmeckt bitter und reagirt alkalisch; die Salze sind roth, von bitterm Geschmack, auflöslich, das salzsaure krystallisirbar.

Corydalin. $C_{50}H_{30}NO_{20}$.

Dieses Alkaloïd findet sich in den Wurzeln mehrerer Arten von Corydalis und Aristolochia, wird aus diesen durch säurehaltiges Wasser ausgezogen, durch Kalkhydrat gefällt und dann weiter gereinigt.

Es krystallisirt in Prismen ohne Geruch und Geschmack, schmilzt schon unter 100° zu einer krystallinisch erstarrenden Masse, löst sich in kaltem Wasser wenig, leicht in Alkohol, Aether und Alkalien, bläut rothes Lakmus, bildet mit Salzsäure ein saures, in Prismen krystallisirendes Salz; von concentrirter Salpetersäure wird es intensiv roth gefärbt; mit Essigsäure und Schwefelsäure giebt es leicht krystallisirbare und lösliche Salze.

Aconitin. $C_{60}H_{47}NO_{14}$.

Dieses aus Aconitum Napellus entlehnte Alkaloïd ist pulverförmig, farb- und geruchlos, luftbeständig, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, schwer in Aether, schmilzt bei 80° zu einer durchsichtigen,

glasigen Masse ohne Gewichtsverlust, bei 120° fängt es an sich zu zersetzen, reagirt stark alkalisch, sättigt die Säuren vollkommen, giebt aber damit nur amorphe Salze. Durch Platinchlorid wird das salzsaure Salz nicht gefällt, wohl aber durch Quecksilberchlorid, Rhodankalium und Goldchlorid ($C_{60}H_{47}NO_{14} . HCl + AuCl_3 + 2 HO$).

Delphinin. $C_{27}H_{16}NO_2$.

Diese Base findet sich neben einer andern, dem Staphisaïn, in den Körnern von *Delphinium Staphisagria.* Die grauen und bräunlichen Körner (nicht die schwarzen) werden mit Alkohol extrahirt und der Rückstand der Alkohollösung mit schwefelsäurehaltigem Wasser extrahirt, diese Lösung aber durch ein Alkali gefällt; nachdem die gefällten Alkaloïde weiter gereinigt worden sind, werden sie durch Aether von einander getrennt, in dem sich das Delphinin löst, das Staphisaïn aber ungelöst bleibt.

Das Delphinin ist nicht krystallisirbar, pulverförmig oder hornartig, weiss, von brennendem Geschmack, schmilzt bei 120°, fängt bei 150° an sich zu zersetzen, indem es grün wird. Mit Säuren bildet es vollkommen neutrale Salze; nur das oxalsaure Salz ist krystallisirbar.

Staphisaïn. $C_{32}H_{23}NO_2$.

Diese zweite Basis der Stephanskörner ist auch nicht krystallisirbar, schwach gelblich, schmilzt erst bei 200°, ist in Wasser und Aether unlöslich, leicht löslich in Alkohol, schmeckt scharf, verbindet sich mit Säuren zu sauer reagirenden Salzen.

Menispermin. $C_{18}H_{12}NO_2$.

Diese Base, auch Pikrotoxin genannt, findet sich in den Kokkelskörnern, von *Menispermum* oder *Anamirta Cocculus;* das alkoholische Extract derselben enthält unter einer Schicht Oel die Basis krystallisirt; es bildet vierseitige, undurchsichtige Prismen von bitterm Geschmack, schmelzbar, in Aether löslich, sowie in Alkohol und Alkalien, wenig in Wasser, ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Mit Säuren bildet es keine entschiedenen Salze.

Sinapin. $C_{32}H_{26}NO_{12}$.

Dieser Stoff findet sich wohl nicht als solcher vor, sondern nur in Verbindung mit Rhodan als Rhodansinapin oder an eine Säure gebunden im weissen Senf; es kann aus letzterem durch alle die Agentien ausgeschieden werden, welche den Rhodanverbindungen das Rhodan entziehen. Durch Alkalien lässt es sich aus dem Rhodansinapin nur schwer darstellen, da es durch den geringsten Ueberschuss von Alkali zerlegt wird; am besten erhält man es durch Zerlegung des schwefelsauren Sinapins, welches entsteht, wenn zu einer heissen concentrirten Lösung des Rhodansinapins etwas concentrirte Schwefelsäure gesetzt wird; das saure schwefelsaure Sinapin scheidet sich dann krystallinisch aus.

Im festen Zustande kann die Basis ihrer leichten Zersetzbarkeit wegen nicht erhalten werden; ihre Lösung reagirt alkalisch und fällt aus vielen Metallsalzen die Oxyde; die Oxyde der edeln Metalle werden dabei allmählich reducirt. Es bildet mit Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure gut krystallisirbare Salze.

Rhodansinapin, $C_{32}H_{24}NO_{10} . H . C_2NS_2$, gewinnt man aus dem weissen Senf, nachdem man denselben durch Aether von Fett befreit und nachher noch mit absolutem Alkohol ausgezogen hat, durch Extraction mit Spiritus von 90%. Aus dem Senfmehl, welches man durch Auspressen möglichst vom Oel befreit hat, gewinnt man es durch Extraction mit kaltem und heissem Alkohol, und concentrirt die alkoholischen Auszüge bis etwa auf ¼ Volumen, es bilden sich dann zwei Schichten, die obere besteht aus Oel, die untere wässrige erstarrt bald zu einem Krystallbrei von Rhodansinapin. Durch Umkrystallisiren gereinigt gleicht es sehr dem schwefelsauren Chinin, schwerlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht löslich in den heissen Menstruis, fast unlöslich in Aether; es schmilzt bei 130° zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer glasartigen Masse erstarrt, bei höherer Temperatur zersetzt es sich; durch Schwefelsäure wird es unter Entwicklung von Rhodanwasserstoffsäure zersetzt, ebenso durch Salzsäure. Mit Salpetersäure färbt es sich augenblicklich dunkelroth. Von ätzenden Alkalien und alkalischen Erden wird es mit intensiv gelber Farbe gelöst; dieselbe Färbung wird selbst durch die Alkaloïde, ja durch eine Spur Tabaksrauch hervorgebracht; beim Kochen mit Alkalien wird das Rhodansinapin zersetzt unter Bildung eines Alkalirhodanids in *Sinapinsäure* und *Sinkalin.*

Sinapinsäure, $C_{22}H_{10}O_8 + 2\,HO$, wird aus der eben erwähnten alkalischen Lösung durch Säuren praecipitirt, sie ist krystallisirbar, schwerlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht löslich in beiden beim Erhitzen, unlöslich in Aether; ihre Alkalisalze sind leicht löslich und krystallisirbar, die Lösungen derselben zersetzen sich an der Luft sehr schnell; die Oxyde der edeln Metalle werden von dieser Säure sehr schnell reducirt. Zwischen 150 und 200° schmilzt sie und erstarrt beim Erkalten krystallinisch, bei höherer Temperatur wird sie zersetzt.

Sinkalin, $C_{10}H_{13}NO_3$, ist in der von Sinapinsäure befreiten Flüssigkeit enthalten; es ist krystallinisch, äusserst zerfliesslich, zieht Kohlensäure aus der Luft an, wird beim Erhitzen unter Entwicklung von Methylamingeruch zersetzt und verkohlt; gleich Kali fällt es alle Metalloxyde, auch löst es Schwefel auf; sämmtliche Salze der gewöhnlichen Mineralsäuren sind zerfliesslich; die Platinverbindung, $C_{10}H_{13}NO_3 \,.\, HO \,.\, HCl \,.\, PtCl_2$, krystallisirt in orangefarbnen rhombischen Prismen.

Das Rhodansinapin zerfällt also durch Baryt nach folgender Formel: $C_{32}H_{24}NO_{10} \,.\, HC_2NS_2 + 3\,BaO = BaC_2NS_2 + C_{10}H_{13}NO_3 + 2\,BaO + C_{22}H_{10}O_8$.

Pelosin. $C_{36}H_{21}NO_6$.

Diese Basis findet sich in der Wurzel eines amerikanischen Menispermum, *Cissampelos Pereira Lam.*, ist dem Bebeerin nicht unähnlich, bildet ein weisses, nicht krystallisirbares Pulver, ist geruchlos, schmeckt süsslich bitter, schmilzt beim Erhitzen und bläht sich stark auf, bläut rothes Lakmus, verändert sich leicht an der Luft und färbt sich, löslich in Aether; im freien Zustande bildet es mit Wasser ein Hydrat ($= C_{36}H_{21}NO_6 \,.\, HO + 2$ Aq.), welches in Aether unlöslich ist. Es bildet mit Säuren leicht lösliche, aber nicht krystallisirbare Salze; salzsaures Pelosin $= C_{36}H_{21}NO_6 \,.\, HCl \,.\, HO$, Pelosinplatinchlorid $C_{36}H_{21}NO_6 \,.\, HCl + PtCl_2$; ebenfalls völlig amorph, bei der trocknen Destillation entwickelt das letztere einen unangenehmen Geruch nach Leukolin und Phenylsäure.

Piperin. $C_{35}H_{20}NO_6$.

Dieser Körper findet sich im *Piper longum* und *nigrum;* das alkoholische Extract der Körner wird mit Kali versetzt, von dem Harz ausgezogen, das Piperin aber ungelöst gelassen wird; nachdem dasselbe mit Wasser abgewaschen, wird es in Alkohol gelöst, aus dem es beim Verdunsten krystallisirt.

Weisse, durchsichtige, vierseitige, schief abgestumpfte Prismen, luftbeständig, geschmack- und geruchlos; schmilzt bei 100°, zersetzt sich bei höherer Temperatur, löst sich nicht in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, ohne Reaction auf Pflanzenfarben; die

Auflösungen schmecken scharf, pfefferartig; von concentrirter Schwefelsäure wird es mit dunkelrother Farbe gelöst, durch Wasser aber daraus wieder niedergeschlagen; von Salpetersäure wird es rothgelb gefärbt und daraus Oxalsäure und Pikrinsäure gebildet; es vereinigt sich schwer mit Säuren, giebt aber mit Platinchlorid eine Doppelverbindung. Mit Natronkalk behandelt entwickelt es *Picolin* und *Piperidin* (s. S. 392).

Bebeerin. $C_{38}H_{21}NO_6$.

Dieses Alkaloïd findet sich zugleich mit einem andern, Sepeerin genannten, in der Rinde der den Laurineen angehörenden *Nectandra Rodiei;* die Basen werden aus der Rinde durch schwefelsäurehaltiges Wasser extrahirt und durch Ammoniak gefällt; nachdem diese stark gefärbten Basen durch Behandlung mit Thierkohle u. s. w. gereinigt worden sind, werden sie durch Aether getrennt, in welchem Bebeerin löslich, Sepeerin aber unlöslich ist.

Das Bebeerin ist amorph, farblos, von bitterm Geschmack, luftbeständig, sehr elektrisch, schmilzt bei 180° ohne Wasserverlust zu einer glasigen Masse, löst sich in 6650 Th. kaltem Wasser, in 5 Th. wasserfreiem Alkohol und 45 Th. Aether, von stark alkalischer Reaction. Die Salze sind nicht krystallisirbar.

Sepeerin ist ebenfalls amorph, dunkelrothbraun, leicht löslich in Alkohol, wenig in Wasser; seine Salze sind olivenbraun, amorph.

Das in den Arzneihandel eingeführte *Pereirin* ist vielleicht identisch mit den genannten Basen.

Berberin. $C_{42}H_{18}NO_9$.

Dieser Körper findet sich in der Wurzel von *Berberis vulgaris*, sowie auch in der von *Cocculus palmatus Dec.* (Columbowurzel); die aus dem alkoholischen Extracte des Infusums jener Wurzel abgeschiedenen gelben, federartigen Krystalle enthalten das Berberin in einer salzartigen Verbindung; um es hieraus rein abzuscheiden, werden jene Krystalle mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und bis zur Austreibung der mit dem Berberin verbundenen Salzsäure verdunstet, der Rückstand in Salzsäure gelöst und die Schwefelsäure durch Barytwasser entfernt, die filtrirte Flüssigkeit verdunstet und mit Alkohol der Rückstand extrahirt; aus der concentrirten Lösung wird das Berberin durch Aether praecipitirt und aus Wasser umkrystallisirt.

Das Berberin krystallisirt mit 12 At. Wasser, von denen es 10 At. bei 100° verliert, in feinen, gelben Nadeln, schmilzt bei 120° und erstarrt dann harzähnlich; bei höherer Temperatur wird es unter Entwicklung gelber Dämpfe zersetzt, reagirt nicht auf rothes Lakmus; mit Kalkmilch oder Bleioxydhydrat destillirt giebt es Chinolin.

Die Salze sind gelb und leicht krystallisirbar, luftbeständig; durch eine gewisse Quantität freier Säure oder durch Alkalisalze werden die Berberinsalze aus ihrer wässrigen Lösung praecipitirt.

Salzsaures Berberin, $C_{42}H_{18}NO_9 . HCl + 6\,HO$, gelbe Nadeln; salzsaures Berberin-Platinchlorid, $C_{42}H_{18}NO_9 . HCl + PtCl_2$, hellgelbe, wasserfreie Flocken.

Wird salzsaures Berberin mit einem höhern Schwefelammonium zersetzt, so wird ein schwefelreicher, braunrother Körper ohne Schwefelwasserstoffentwicklung praecipitirt.

Tyrosin. $C_{18}H_{11}NO_6$.

Dieser Körper bildet sich (immer neben Leucin) aus Albumin, Fibrin, Caseïn, Horn, Cochenille, Federn, Haaren, chitinhaltigen Geweben der Insecten u. s. w. durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure oder concentrirter Salzsäure, sowie auch durch Fäulniss. Aus Ochsenhorn lässt es sich durch Schmelzen mit Kali oder durch Behandlung mit etwas verdünnter Schwefelsäure vortheilhafter darstellen als aus Albumin und Casein. Man trägt in 3 Litres Wasser und 1300 Grm. Schwefelsäure während des Siedens allmählich 500 Grm. Hornspähne ein und lässt 48 Stunden lang sieden; nach starker Verdünnung mit Wasser und Neutralisation mit Kalkmilch wird das Filtrat wieder mit etwas Kalkmilch 2 Stunden sieden gelassen zur Entfärbung der Flüssigkeit; die hiervon abfiltrirte Lösung wird eingedampft, während ein Kohlensäurestrom durch sie geleitet wird; ist die wiederholt filtrirte Flüssigkeit bis auf 2½ Litres concentrirt, so krystallisirt beim Stehenlassen das Tyrosin ziemlich rein heraus. Wendet man Eiweiss, Caseïn oder dergl. an, so wird 1 Th. desselben mit 4 Th. Schwefelsäure und 12 Th. Wasser 40 St. lang gekocht, die braune Flüssigkeit mit Kalkmilch alkalisch gemacht, wieder erhitzt und filtrirt. Das Filtrat ist dann nur mit so viel Schwefelsäure zu versetzen, dass die Flüssigkeit noch schwach alkalisch reagirt; aus dem eingedampften Filtrate krystallisirt dann das Tyrosin.

Das Tyrosin bildet seidenglänzende, blendend weisse Nadeln, ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in Alkohol und Aether gar nicht, in Alkalien, sowie in Säuren, mögen diese mit Wasser oder mit Alkohol verdünnt sein, löst es sich sehr leicht auf; aus den alkoholischen Lösungen wird es durch Aether nicht gefällt. Bestimmbare Verbindungen mit Säuren geht es nicht ein; die Lösungen in mit Alkohol oder Wasser versetzten flüchtigen Säuren hinterlassen das Tyrosin frei und unverändert. Mit kochender Salpetersäure behandelt liefert das Tyrosin viel Oxalsäure, mit kalter Salpetersäure neben Oxalsäure ein gelbes Pulver, *salpetersaures Nitrotyrosin*, $C_{18}H_{11}N_3O_{16}$; mit Silberoxyd und Ammoniak behandelt bildet dieses $= 3\ AgO + 3\ HO + C_{36}H_{17}N_4O_{17}$. Mit concentrirter Schwefelsäure behandelt bildet es die *Tyrosinschwefelsäure*, die sich dadurch auszeichnet, dass ihre Salze mit neutralem Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung geben.

Anisidin. $C_{14}H_9NO_2$.

Dieser Körper wird gebildet, wenn die alkoholische Lösung von Nitranisol mit Schwefelammonium versetzt wird (analog dem Toluidin); bildet ein krystallisirbares Salz.

Nitranisidin, $C_{14}H_8N_2O_6$, entsteht, wenn Binitranisol in alkoholischer Lösung mit Schwefelammonium behandelt wird; bildet braunröthliche Krystalle, ist in Wasser unlöslich.

Vierte Gruppe.

Strychnin. $C_{42}H_{22}N_2O_4$.

Das Strychnin findet sich zugleich mit Brucin in der Rinde, dem Holze und den Früchten mehrerer Strychnosarten vor (in *Str. nux vomica*, *Str. ignatia*, *Str. colubrina*, *Str. tieuté*). Am gewöhnlichsten gewinnt man beide Alkaloïde aus den Krähenaugen auf folgende Weise: um diese (die man auch Brechnüsse nennt) pulverisirbar zu machen, kocht man sie mit Branntwein aus, trocknet und pulverisirt sie; hierauf werden sie noch mehrmals mit Weingeist ausgezogen, sämmtliche Tincturen zusammengegossen und abgedampft; der Rückstand wird mit Bleizucker und die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit mit Talkerde gefällt; der zuletzt entstandene Niederschlag wird in Alkohol gelöst, bei gelindem Verdunsten

schiesst ein grosser Theil des Strychnins daraus an; die Mutterlauge wird mit Salpetersäure neutralisirt, aus der Flüssigkeit krystallisirt zuerst das Strychninsalz in federartig gruppirten Nadeln und später das Brucinsalz in vierseitigen Säulen. Die salpetersauren Salze zerlegt man durch eine starke Base.

Das Strychnin krystallisirt in blendend weissen, regulären Oktaëdern oder in kleinen, geschobenen vierseitigen Prismen, ist von intensiv bitterm Geschmack und unangenehmem, fast metallischem Nachgeschmack, ist äusserst giftig, geruchlos, luftbeständig, nicht schmelzbar, wird in der Hitze zersetzt, löst sich in 7000 Th. kaltem und 2500 Th. heissem Wasser, in absolutem Alkohol fast unlöslich; es löst sich in 20 Th. Weingeist von 0,87 spec. Gewicht, in 240 Th. Branntwein von 0,934 spec. Gew.; in Aether und ätzenden Alkalien ist es unlöslich.

Seine Salze sind meist krystallisirbar und leicht löslich in Wasser, von überaus bitterm Geschmack; aus den verdünntesten Lösungen werden sie noch durch Rhodankalium gefällt, der Niederschlag ist krystallinisch und wächst allmählich zu langen Nadeln aus; wenn sie brucinfrei sind, werden sie von concentrirter Salpetersäure gelb gefärbt, von Iodsäure weinroth. Wird ein Körnchen Strychnin mit concentrirter Schwefelsäure zusammengerieben und Bleihyperoxyd oder doppeltchromsaures Kali oder Braunstein hinzugesetzt, so wird die Masse schön blau, welche Färbung aber bald in Violett, Roth und Gelb übergeht. Mit Kalihydrat erhitzt wird das Strychnin roth und liefert dann Leukolin.

Salzsaures Strychnin, $\overset{+}{Sr} . HCl$, warzenförmig gruppirte Nadeln.

Iodwasserstoffsaures Strychnin, $\overset{+}{Sr} . HI$, in Wasser fast unlösliche, weisse Blättchen.

Rhodanwasserstoffsaures Strychnin, $\overset{+}{Sr} . HC_2NS_2$, weisse Sternchen oder Nadeln, die sich in Wasser von 70° leicht auflösen, in kaltem Wasser aber fast unlöslich sind.

Schwefelsaures Strychnin, $\overset{+}{Sr} . HO . SO_3 + 7 HO$, farblose, rechtwinklige Säulen oder Würfel, an der Luft verwitternd.

Salpetersaures Strychnin, $\overset{+}{Sr} . HO . NO_5$, perlmutterglänzende, büschelförmig vereinigte Nadeln.

Kohlensaures Strychnin, $\overset{+}{Sr} . HO . CO_2$, weisses, in Wasser unlösliches Pulver.

Gerbsaures Strychnin, wenig löslich.

Neutr. phosphorsaures Strychnin, $\overset{+}{Sr} . HO . PO_5 + 6 HO$, strahlenförmig gruppirte lange Nadeln, röthet Lakmus.

Bas. phosphorsaures Strychnin, $2 (\overset{+}{Sr} HO) . HO . PO_5 + 18 HO$, rechtwinklige grosse Tafeln.

Strychnineisencyanür, $2 (\overset{+}{Sr} . HCy) + FeCy + 8 HO$, rechtwinklige, vierseitige, schwerlösliche Prismen.

Strychnineisencyanid, $3 (\overset{+}{Sr} . HCy) + Fe_2Cy_3 + 12 HO$, goldgelbe, stark glänzende Krystalle.

Wird salzsaures Strychnin mit Chlor oder bromwasserstoffsaures mit Brom behandelt, so können daraus basische Körper erhalten werden, in denen ein Theil Wasserstoff durch aequivalente Mengen Chlor oder Brom ersetzt ist.

Brucin. $C_{46}H_{26}N_2O_8$.

Diese Basis, auf die unter „Strychnin" angeführte Weise dargestellt, bildet gerade rhombische Säulen oder sternförmig gruppirte Nadeln oder perlmutterglänzende Blättchen, die alle Krystallwasser enthalten, ist luftbeständig, geruchlos, von sehr bitterm Geschmack, schmilzt beim Erwärmen in seinem Krystallwasser und erstarrt beim Erkalten zu einer wachsähnlichen Masse, löst sich in 850 Th. kaltem und 500 Th. siedendem Wasser; leicht löslich ist es in wässrigem und absolutem Alkohol, unlöslich in Aether, reagirt alkalisch.

Seine **Salze** sind meist krystallisirbar, von bitterm Geschmack, in Wasser löslich, durch Strychnin wird das Brucin daraus abgeschieden; von concentrirter Salpetersäure wird das Brucin mit hochrother Farbe gelöst, auf Zusatz von Zinnchlorür wird diese Lösung violett gefällt; concentrirte Schwefelsäure färbt es erst rosenroth, dann gelb und gelbgrün; durch Rhodankalium werden die Salze erst nach 24 bis 36stündigem Stehen in kleinen Krystallen oder bei heftigem Umrühren nach 10 Minuten pulverförmig gefällt.

Salzsaures Brucin, $\overset{+}{Br} . HCl$, vierseitige, schief abgestumpfte, oft haarfeine Säulen.

Iodwasserstoffsaures Brucin, $\overset{+}{Br} . HI$, farblose, schwerlösliche Krystalle.

Schwefelsaures Brucin, $\overset{+}{Br} . HO . SO_3 + 7 HO$, krystallinisch.

Salpetersaures Brucin, $\overset{+}{Br} . HO . NO_5 + 4 HO$, bildet beim Eintrocknen eine gummiähnliche, nicht krystallisirbare Masse. Das saure Salz ist krystallisirbar; dieses ist schwerer löslich als das entsprechende Strychninsalz.

Phosphorsaures Brucin, $2(\overset{+}{Br}.HO).HO.PO_5$, kurze, dicke Prismen, enthalten sehr viel Krystallwasser.

Phosphorsaures Brucin-Natron, $\overset{+}{Br}.NaO.HO+PO_5$, bildet kurze, dicke Prismen.

Rhodanwasserstoffsaures Brucin, $\overset{+}{Br}.HCyS_2$, wasserhelle, leicht lösliche Blättchen.

Brucineisencyanür, $2(\overset{+}{Br}.HCy)+FeCy+2HO$, lebhaft glänzende Nadeln, zersetzt sich beim Kochen.

Bei Einwirkung von Salpetersäure auf Brucin soll sich salpetrigsaures Aethyloxyd (Salpeteraether) bilden, was aber noch zweifelhaft ist.

Der pomeranzenrothe Körper, der sich bei Einwirkung von Salpetersäure auf Brucin bildet, ist krystallisirbar; er wurde *Kakothelin* genannt und $= C_{21}H_{11}N_2O_{10}$ zusammengesetzt gefunden.

Durch Behandlung des bromwasserstoffsauren Brucins mit Brom erhält man einen basischen Körper, in dem 1 Aeq. Wasserstoff des Brucins durch 1 Aeq. Brom ersetzt ist, nämlich $C_{46}(H_{25}Br)N_2O_8$.

Chinidin. $C_{36}H_{22}N_2O_2$.

Dasselbe findet sich neben wenig Chinin in der *China Bogota;* es krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glasglänzenden, harten, rectangulären Prismen mit starker Längsstreifung, schmeckt nicht so bitter wie Chinin; es löst sich bei 17° in 2580 Th. Wasser, bei 100° aber in 1858 Th., bei 17° in 143 Th. Aether und in 12 Th. Alkohol von 0,835 spec. Gew. Die Krystalle schmelzen bei 175° zu einer klaren weingelben Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt und weissgrau wird. Ueber 175° entzündet sich die Masse und verbrennt mit rother, stark russender Flamme. Bei der Destillation mit Kalihydrat liefert es, gleich dem Chinin, Leukolin. Die meisten Salze desselben sind in Wasser leichter löslich als die Chininsalze; dieselben sind in Weingeist, aber nicht in Aether löslich; aus den Lösungen der Salze wird die Basis durch Alkalien gefällt.

Um Chinin, Cinchonin und Chinidin von einander zu unterscheiden, bringt man die fragliche Substanz gepulvert in Chlorwasser; setzt man nun Ammoniak zu dieser Lösung, so wird, wie früher erwähnt, die Chininlösung grasgrün gefärbt, die Cinchoninlösung weiss gefällt, während die Chinidinlösung völlig unverändert bleibt. Oxalsaures Chinidin ist löslich und krystallisirbar, oxalsaures Chinin unlöslich.

Opianin. $C_{66}H_{36}N_2O_{21}$.

Dieses findet sich im aegyptischen Opium; man erhält es, indem man das Morphium aus dieser Art Opium nach gewöhnlichen Methoden darstellt und dieses vom Opianin durch Krystallisation trennt. Farblose,

durchsichtige, diamantglänzende lange Nadeln, geruchlos; von bitterm Geschmack, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, aus dem es leichter als Morphin krystallisirt, reagirt alkalisch; es bildet mit Platin- und Quecksilberchlorid krystallisirbare Verbindungen.

Jervin. $C_{60}H_{45}N_2O_5$.

Dasselbe ist eine dritte Base, die in *Veratrum album* gefunden worden ist; es ist krystallinisch, weiss, schmilzt beim Erhitzen zu einer öligen Flüssigkeit, entzündet verbrennt es mit rusender Flamme ohne Rückstand; die Krystalle enthalten 4 At. Wasser; unlöslich in Alkohol, wenig in Wasser; mit Essigsäure giebt es ein leichtlösliches, mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure schwerlösliche Salze, die aus ihren Lösungen mit Platinchlorid einen hellgelben, amorphen, unlöslichen Niederschlag geben.

Harmalin. $C_{27}H_{14}N_2O_2$.

Dieses Alkaloïd findet sich neben einem andern, dem Harmin, in der Schale der Samen von *Peganum Harmala.* Der mit säurehaltigem Wasser bewerkstelligte Auszug wird mit Kochsalz gesättigt, wodurch die Alkaloïdsalze ausgefällt werden; diese salzsauren Salze werden mit Kochsalzlösung ausgewaschen und dann in Wasser gelöst; durch Ammoniak werden dann die Alkaloïde gefällt, und zwar so, dass erst zu der auf 50 bis 60° erwärmten Flüssigkeit Ammoniak getröpfelt wird, bis ein Niederschlag zu erscheinen anfängt; beim Umrühren vermehrt sich derselbe, und es scheidet sich fast reines Harmin aus, während das Harmalin erst auf erneutem Zusatz von Ammoniak niederfällt. Die so erhaltenen Niederschläge, die noch zum Theil Gemenge beider Basen sein können, werden als essigsaure Salze in Alkohol gelöst und der heissen Lösung Ammoniak zugesetzt, wodurch sich ebenfalls zuerst das Harmin in langen Krystallen abscheidet.

Das Harmalin bildet blattartig ausgebreitete, schuppenartige, perlglänzende Krystalle, ist fast geschmacklos, geruchlos, wenig löslich in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in heissem, sehr wenig in Aether, reagirt alkalisch, treibt aus Ammoniaksalzen beim Erwärmen das Ammoniak aus; mit Säuren bildet es schwefelgelbe, krystallisirbare, bittere Salze.

Genauer untersuchte Salze sind: $\overset{+}{Hl} . HCl$; $\overset{+}{Hl} . HCl + PtCl_2$; es vereinigt sich auch mit Kohlensäure zu einem Salze.

Die Lösungen der Harmalinsalze geben mit Auflösungen von Chromsäure oder doppeltchromsaurem Kali schön orangefarbne Niederschläge, die allmählich krystallinisch werden. Es löst sich in kochendem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten unverändert und zwar krystallinisch wieder aus; bei anhaltendem Kochen der Lösung oder beim Erhitzen des Salzes, d. h. des doppeltchromsauren Salzes, auf 120⁰ wird es zersetzt und liefert *Harmin.* Wird salpetersaures Harmalin mit salzsäurehaltigem Weingeist erhitzt, so verwandelt sich fast in demselben Momente, wo die Aetherbildung beginnt, alles Harmalin in Harmin.

Hydrocyanharmalin, $C_{29}H_{15}N_3O_2$ oder $C_{27}H_{14}N_2O_2 . HC_2N$; mit Blausäure geht das Harmalin keine salzartige Verbindung ein, sondern bildet damit, dieselbe als Paarling aufnehmend, eine besondre Basis, die in dünnen, rhombischen Tafeln krystallisirt, sich bei 100⁰ unverändert erhält; bei 180⁰ aber zersetzt es sich vollständig in Blausäure und Harmalin; auch beim Kochen mit Wasser oder Weingeist zersetzt es sich auf gleiche Weise. Es sättigt gerade soviel von einer Säure, als das in ihm enthaltene Harmalin allein sättigen würde.

Nitroharmalidin, $C_{27}H_{13}N_3O_6$ oder $C_{27}(H_{13}NO_4)O_2$; eine geringe Menge Salpetersäure entzieht dem Harmalin 2 Aeq. Wasserstoff und bildet daraus Harmin, eine grössere Menge dagegen entzieht dem Harmalin 1 Aeq. Wasserstoff und setzt dafür NO_4 ein, ganz wie beim Nitrotoluidin u. dergl.; das gebildete Nitroharmalidin wird durch schweflige Säure praecipitirt und aus dem sauren schwefligsauren Salze rein erhalten. Es ist krystallisirbar, in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich, sehr leicht in Alkohol, den es gelb färbt, wenig in Aether; aus Ammoniaksalzen treibt es beim Kochen das Ammoniak aus; mit Säuren bildet es krystallisirbare Salze; das salzsaure Nitroharmalidin giebt mit Platinchlorid eine gelbe, schwerlösliche Doppelverbindung. Mit Schwefelsäure giebt es ein saures Salz $= C_{27}H_{13}N_3O_6 . HO . SO_3 + HO . SO_3$.

Harmin. $C_{27}H_{12}N_2O_2$.

Das Harmin, als Product oder Educt auf die unter dem Harmalin erwähnten Methoden gewonnen, bildet harte, spröde, glänzende, vierseitige, rhombische Prismen (oft ½ Zoll lang), geschmacklos, in Wasser wenig löslich, in Alkohol noch schwerer als Harmalin, in Aether etwas löslich; es ist eine schwächere Basis wie Harmalin; seine Salze sind farblos, von etwas bitterm Geschmack, gut krystallisirbar. Es bildet mit Platinchlorid und Quecksilberoxyd Doppelverbindungen, vereinigt sich nicht mit Kohlensäure.

Sinapolin. $C_{14}H_{12}N_2O_2$.

Wird Senföl ($C_8H_5NS_2$) mit frisch gefälltem Bleioxyd oder mit Barythydrat und Wasser digerirt, bis der Geruch des Oels verschwunden ist, so bildet sich diese Salzbasis ($C_{16}H_{10}N_2S_4 + 2\,HO + 3\,PbO = PbO . CO_2 + 2\,PbS + CS_2 + C_{14}H_{12}N_2O_2$).

Dasselbe ist krystallisirbar, schmilzt bei + 100⁰ und erstarrt wieder krystallinisch; die Lösung in siedendem Wasser reagirt alkalisch, wird

zum Theil unzersetzt sublimirt, bildet mit Essigsäure und Schwefelsäure lösliche Salze, wird durch Quecksilberchlorid und Platinchlorid gefällt.

Furfurin. $C_{30}H_{12}N_2O_6$.

Dasselbe ist eine künstliche Salzbasis, gebildet aus einem aetherischen Oele, welches selbst erst das Product der Einwirkung von wasserhaltiger Schwefelsäure auf Hafermehl ist. Dieses Oel (s. unter: Kleienöl, $C_{15}H_6O_6$) wird mit dem 6fachen Volumen Aetzammoniak geschüttelt, worauf sich eine gelbweisse, feste, schmelzbare und entzündliche Masse bildet, die $= C_{15}H_6NO_3$ (also $C_{15}H_6O_6 + H_3N - 3\ HO$) zusammengesetzt ist; dieser Körper, der krystallisirbar, in Alkohol und Aether löslich ist, zersetzt sich beim Kochen für sich oder auf Zusatz von Säuren in das Oel und Ammoniak; wird er aber mit verdünnter Kalilauge digerirt, so entwickelt sich kein Ammoniak, sondern das Alkaloïd, welches jener Ammoniakverbindung polymer ist, setzt sich beim Erkalten der Lösung krystallinisch ab.

Das reine Furfurin krystallisirt in farblosen, seidenglänzenden Nadeln, ist geruch- und geschmacklos, schmilzt bei 100° und wird beim Erkalten nur allmählich hart und krystallinisch; an der Luft entzündet verbrennt es mit rusender, röthlicher Flamme, ist luftbeständig, löst sich in 135 Th. siedendem Wasser und schiesst beim Erkalten daraus krystallinisch an; in Alkohol und Aether leicht löslich, reagirt stark alkalisch. Mit Säuren bildet es neutrale Salze, aus deren Lösungen es durch Alkalien praecipitirt wird; beim Erwärmen zersetzt das Furfurin Ammoniaksalze. Mit Salzsäure und mit Platinchlorid vereinigt es sich $= C_{30}H_{12}N_2O_6 . HCl + PtCl_2$; lange, dünne, gelbe Nadeln. Salpetersaures Furfurin, $C_{30}H_{12}N_2O_6 . HO . NO_5$, bildet farblose, durchsichtige, verwitternde Krystalle.

Fucusin, $C_{30}H_{12}N_2O_6$, ist eine dem Furfurin isomere und auf ganz analoge Weise dargestellte Basis, nämlich aus dem Fucusöl, einem Zersetzungsproducte von Algen durch Schwefelsäure; es bildet farblose, rhombische Prismen oder platte, sternförmig gruppirte Nadeln, löst sich in 2400 Th. Wasser von 8°; in wässrigem Weingeist ist es weniger löslich als Furfurin, reagirt stark alkalisch, bildet mit Salzsäure und Salpetersäure krystallisirbare Salze; das salzsaure Fucusin-Platinchlorid, $C_{30}H_{12}N_2O_6 . HCl + PtCl_2$, krystallisirt in gelben, breiten, vierseitigen Prismen, ist in Wasser sehr schwerlöslich.

Lienin.

Dieser Körper wurde in dem Safte der Milz gefunden, er ist krystallisirbar und enthält 53,71 % C, 8,95 % H, 4,82 % N und 32,52 % O, also keinen Schwefel.

Harnstoff. $C_2H_4N_2O_2$.

Dieser Körper findet sich vorzüglich im Harne vierfüssiger Thiere; man hat ihn aber auch im Blute und in andern thierischen Flüssigkeiten, vorzüglich bei manchen krankhaften Zuständen, gefunden; künstlich erzeugt er sich beim Verdunsten einer Lösung von cyansaurem Ammoniak ($H_3N . HO . C_2NO = C_2H_4N_2O_2$) oder durch gegenseitige Zersetzung von Cyan und Wasser und bei der Zersetzung vieler stickstoffhaltigen Substanzen (vergl. z. B. Zersetzungsproducte der Harnsäure); man verschafft sich denselben meist, indem man Harn bis zur Syrupsconsistenz abdampft, dann mit Alkohol auszieht, die filtrirte Flüssigkeit verdunstet, den Rückstand in Wasser löst, durch Thierkohle entfärbt und mit einer heissen Lösung von Oxalsäure fällt. Den oxalsauren Harnstoff zersetzt man durch kohlensauren Kalk und dampft die filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation ab. *Künstlich* erhält man ihn am besten, wenn man 28 Th. trocknes Blutlaugensalz mit 14 Th. Braunstein mengt und bis zum schwachen Rothglühen erhitzt; die Masse entzündet sich und verglimmt, der Rückstand wird mit kaltem Wasser ausgelaugt und mit 20½ Th. trocknem, schwefelsaurem Ammoniak vermischt; schwefelsaures Kali scheidet sich aus, in der Lösung bleibt Harnstoff, welcher durch Auflösen in Alkohol von schwefelsauren Salzen vollends gereinigt wird.

Der Harnstoff krystallisirt in grossen, vierseitigen Säulen oder seidenglänzenden Nadeln, ist farb- und geruchlos, von salzig kühlendem Geschmack, löst sich schon in seinem gleichen Gewichte Wasser unter Bindung von Wärme, in 4 bis 5 Th. kaltem und 2 Th. warmem Alkohol; in Wasser und alkoholfreiem Aether ist er unlöslich; gegen 120° schmilzt er ohne Zersetzung, über 120° verwandelt er sich in Ammoniak und Cyanursäure ($C_6H_{12}N_6O_6 = H_9N_3 + C_6H_3N_3O_6$); schnell erhitzt giebt er auch Cyansäure; sehr langsam erhitzt liefert er ein glänzend weisses Pulver, $C_4H_6N_4O_4$, welches in Wasser unlöslich, in Alkalien und Säuren leicht löslich ist; bis 150 und 170° erhitzt giebt er neben den genannten Körpern auch *Biuret*, $C_4H_5N_3O_4$. Mit einigen Säuren geht er krystallisirbare Verbindungen ein, namentlich mit Salpetersäure, Oxalsäure und Salzsäure; in einem Strome von trocknem Salzsäuregas bildet sich eine blättrige, harte Verbindung beider, $C_2H_4N_2O_2 + HCl$, die an der Luft und im Wasser in Salzsäure und Harnstoff zerfällt; durch concentrirte Säuren, sowie durch kaustische Alkalien wird er unter Aufnahme von 2 At. Wasser in Ammoniak

und Kohlensäure ($C_2H_4N_2O_2 + H_2O_2 = H_6N_2 + C_2O_4$), von salpetriger Säure in Kohlensäure und Stickstoff ($C_2H_4N_2O_2 + N_2O_6 = 4\ HO + 2\ CO_2 + 4\ N$) zerlegt. Durch Kochen mit salpetersaurem Silberoxyd wird er in Cyansäure und Ammoniak umgewandelt. Er macht Salmiak in Würfeln, Kochsalz in Oktaëdern krystallisiren. Aus seinen Lösungen wird er weder durch Metallsalze noch Gerbsäure gefällt, wohl aber durch Quecksilberchlorid und ätzende oder kohlensaure Alkalien oder durch salpetersaures Quecksilberoxyd, wodurch ein weisser, dicker Niederschlag entsteht (im erstern Falle $3\ HgO + \overset{+}{U}$, im letzteren $\overset{+}{U} . NO_5 + 3\ HgO$ oder $4\ HgO$). Sind einer wässrigen Harnstofflösung organische faulende oder fäulnissfähige Substanzen zugesetzt, so geht der Harnstoff sehr bald in Kohlensäure und Ammoniak über.

Mit *Quecksilberoxyd* und *Silberoxyd* geht der Harnstoff unlösliche Verbindungen ein. Wird nämlich siedendheisse Harnstofflösung mit Quecksilberoxyd erhitzt, so löst sich letztres in Menge auf und es scheiden sich krystallinische Crusten einer Verbindung von $2\ HgO + C_2H_4N_2O_2$ aus. Durch Fällen einer alkalihaltigen Harnstofflösung mit Quecksilberchloridlösung oder der von salpetersaurem Quecksilberoxyd erhält man Verbindungen von 3 und 4 At. Oxyd mit Harnstoff. Wird Harnstofflösung mit Silberoxyd digerirt, so vereinigen sich 3 At. Silberoxyd mit 1 At. Harnstoff. Verbindungen von salpetersaurem Harnstoff mit Quecksilberoxyd hat man 3 dargestellt, nämlich: 1 At. salpetersaurer Harnstoff mit 2, 3 und 4 At. Oxyd.

Im Harnstoff können ein oder zwei Atome Wasserstoff durch gewisse Kohlenwasserstoffe, namentlich Methyl (C_2H_3), Aethyl (C_4H_5) und Amyl ($C_{10}H_{11}$) vertreten werden (s. unten).

Biuret, $C_4H_5N_3O_4$, bildet sich neben andern Producten beim Erhitzen des salpetersauren oder reinen Harnstoffs bis nicht weit über den Schmelzpunkt, wird aus der wässrigen Lösung des Schmelzungsrückstandes erhalten, nachdem die Cyanursäure durch basich essigsaures Bleioxyd gefällt und das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt worden ist; durch Verdunsten der Lösung erhält man es in kleinen Krystallen; es löst sich leicht in Wasser, noch leichter in Alkohol, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, lässt sich nicht mit Basen verbinden, löst sich in concentrirter Schwefelsäure unverändert auf; bei Gegenwart von Kali färbt es die Lösung eines Kupferoxydsalzes roth. Entstehung: 2 At. Harnstoff verlieren 1 At. Ammoniak, denn $C_4H_8N_4O_4 - H_3N = C_4H_5N_3O_4$. Wenn Harnstoff neutrales Urenoxyd-Ammoniak ist ($H_3N . C_2HNO_2$), so ist das Biuret saures Urenoxyd-Ammoniak ($H_3N + 2\ C_2HNO_2$).

Fünfte Gruppe.

Chelidonin. $C_{40}H_{20}N_3O_6$.

Dieses findet sich in dem Schöllkraute, *Chelidonium majus*, neben einer andern Pflanzenbase, dem Chelerythrin. Die frische Wurzel wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser extrahirt und durch Ammoniak gefällt;

der Niederschlag wird mit schwefelsäurehaltigem Alkohol extrahirt und der nach dem Abdestilliren des Alkohols bleibende Rückstand mit Ammoniak gefällt; aus diesem Niederschlage zieht Aether das Chelerythrin aus, während Chelidonin darin ungelöst bleibt.

Das Chelidonin bildet farblose Täfelchen mit 2 At. Wasser, von bitterm Geschmack, verliert bei 100° die 2 At. Krystallwasser, schmilzt bei 130°, verbrennt entzündet mit rusender Flamme ohne Rückstand, unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol; es ist eine schwache Basis, die Salze röthen Lakmus und verlieren zum Theil schon beim Verdunsten ihre Säure.

Kreatin. $C_8H_9N_3O_4$.

Dieser Körper ist hauptsächlich in dem Muskelfleische der meisten Thiere gefunden worden; man trifft ihn aber nicht blos in den quergestreiften (willkührlichen), sondern auch in den glatten (organischen) Muskeln, im Harne und in sehr geringen Mengen selbst im Blute. Die von feingehacktem Fleische abgepresste saure Flüssigkeit wird durch Kochen von den coagulabeln Materien befreit, dann durch Aetzbaryt die phosphorsauren Erden daraus entfernt und die filtirte Flüssigkeit auf 1/20 ihres Volumens eingedunstet; die beim Verdunsten sich bildenden Häute werden von Zeit zu Zeit entfernt; bleibt die concentrirte Flüssigkeit einige Zeit stehen, so scheidet sich das Kreatin in Nadeln ab. Aus Harn, in welchem neben dem Kreatin auch Kreatinin vorkommt, gewinnt man es auf folgende Weise: der mit Kalkwasser neutralisirte und mit Chlorcalcium versetzte Harn wird filtrirt und die Salze durch Abdampfen und Auskrystalliren entfernt; die von letztern abgegossene Mutterlauge wird mit 1/24 ihres Gewichts syrupdicker Chlorzinklösung versetzt; nach einigen Tagen haben sich rundliche Körner einer Verbindung des Chlorzinks mit Kreatin und Kreatinin ausgeschieden; diese Körner werden in kochendem Wasser gelöst und bis zur alkalischen Reaction mit Bleioxydhydrat versetzt, die vom Zinkoxyd und Chlorblei abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Thierkohle von Farbstoff und Blei befreit und dann zur Trockniss verdunstet; der Rückstand, aus Kreatin und Kreatinin bestehend, wird mit kochendem Alkohol behandelt, in welchem das erstere schwerlöslich, das andre leichtlöslich ist, wodurch dann die Trennung beider leicht erzielt werden kann.

Das Kreatin bildet durchsichtige, stark glänzende, dem klinorhom-

bischen System angehörige Krystalle, die 2 At. Wasser enthalten, von bittern, im Schlunde kratzendem Geschmack, verliert bei 100⁰ die 2 At. Wasser, zersetzt sich bei höherer Temperatur, löst sich in 74,4 Th. kaltem Wasser, in siedendem dagegen in solcher Menge, dass die Lösung beim Erkalten zu einer Masse feiner, glänzender Nadeln erstarrt; löst sich erst in 9410 Th. Alkohol, nicht in Aether; ohne Reaction auf Pflanzenfarben, bildet mit Säuren keine entschiedenen Salze. In Barytwasser löst es sich unverändert auf; wird es dagegen mit demselben gekocht, so zerfällt es in Ammoniak und Kohlensäure, oder Harnstoff und eine organische Basis, das Sarkosin. Das krystallisirte Kreatin liesse sich darnach als zusammengesetzt betrachten aus Harnstoff und Sarkosin, denn $C_8H_{11}N_3O_6 = C_2H_4N_2O_2 + C_6H_7NO_4$. In verdünnten Säuren und Alkalien löst es sich ebenfalls unverändert auf; erhitzt man es aber mit stärkern Säuren, so verwandelt es sich unter Verlust von 4 At. Wasser in einen sehr stark basischen Körper, das Kreatinin.

Kreatinin. $C_8H_7N_3O_2$.

Diese Salzbasis kann theils als Product aus dem Kreatin gebildet werden, theils findet sie sich in der Flüssigkeit des Muskelfleisches, sowie im Harne (der Menschen, Pferde und Kälber) praeformirt neben dem Kreatin. Seine Darstellung aus der Fleischflüssigkeit und aus dem Harn ist unter dem Kreatin angedeutet. Aus dem Kreatin erzeugt man es am einfachsten, wenn dieses mit Salzsäure abgedampft wird, bis alle überflüssige Säure verflüchtigt ist; aus der salzsauren Verbindung trennt man die Basis durch Digestion mit Bleioxydhydrat.

Das Kreatinin bildet farblose, sehr glänzende Krystalle, die dem monoklinischen Systeme angehören, schmeckt ätzend, wie Ammoniakflüssigkeit, löst sich in 11,5 Th. kaltem Wasser, leichter noch in heissem, in 100 Th. Alkohol, auch etwas in Aether, reagirt sehr stark alkalisch, salpetersaures Silberoxyd giebt damit einen krystallinischen, in heissem Wasser leicht löslichen Niederschlag, Quecksilberchlorid einen käsigen Niederschlag, der bald krystallinisch wird, Chlorzink einen körnig krystallinischen Niederschlag; Ammoniak wird dadurch aus seinen Salzen ausgetrieben; mit Kupferoxydsalzen bildet es schön blaue, krystallisirbare Doppelsalze, und das salzsaure Kreatinin ($C_8H_7N_3O_2 \cdot HCl$), welches breite, durchsichtige, wasserfreie Blätter bildet, mit Platinchlorid eine in Wasser leicht lösliche

und in grossen, morgenrothen Blättern anschiessende Verbindung. Schwefelsaures Kreatinin, $C_8H_7N_3O_2 . HO . SO_3$, bildet concentrisch gruppirte, quadratische Tafeln, die bei 100° noch klar und durchsichtig bleiben und in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Allantoïn. $C_8H_5N_4O_5 . HO$.

Dieser Körper ist in der Allantoïs der Kuh, sowie im Harn des Kalbes gefunden worden; auch bildet es sich bei der Zersetzung der Harnsäure durch Bleihyperoxyd (s. oben S. 362). Beim blossen Verdunsten der Allantoïsflüssigkeit oder des Kalbsharnes scheidet sich nach längerem Stehen des syrupösen Rückstandes das Allantoïn aus.

Es krystallisirt in rhombischen Prismen, ist geruch- und geschmacklos, wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, wird leicht von Alkohol aufgelöst, nicht von Aether, röthet Lakmus nicht, verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, löst sich beim Kochen in kohlensauren und ätzenden Alkalien und krystallisirt beim Erkalten unverändert heraus; es wird von concentrirten, ätzenden Alkalien unter Aufnahme von 3 At. Wasser in Oxalsäure und Ammoniak verwandelt ($C_4H_3N_2O_3 + 3\ HO = 2\ C_2O_3 + H_6N_2$); mit Schwefelsäure gekocht entwickelt es Kohlensäure und Kohlenoxyd und hinterlässt in Lösung schwefelsaures Ammoniak ($C_4H_3N_2O_3 + 3\ HO + 2\ SO_3 = 2\ H_3N . SO_3 + 2\ CO_2 + 2\ CO$).

Gleich dem Harnstoff geht das Allantoïn mit *Silberoxyd* eine schwerlösliche, amorphe Verbindung ein ($AgO + C_8H_5N_4O_5$); mit Bleioxyd dagegen eine etwas lösliche krystallisirbare.

Wird Allantoïn mit Salpetersäure erhitzt, so bildet sich ohne Gasentwicklung salpetersaurer Harnstoff und *Allantoïnsäure*, $C_{10}H_7N_4O_9$, eine weisse, zähe Substanz, in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich; sie kann als Harnsäure mit 3 At. Wasser betrachtet werden ($C_{10}H_4N_4O_6 + 3\ HO = C_{10}H_7N_4O_9$).

Guanin. $C_{10}H_5N_5O_2$.

Dieser Körper findet sich in den Excrementen der Spinnen, sowie in geringer Menge im Guano, woraus er auf folgende Weise erhalten wird: Guano wird so lange mit verdünnter Kalkmilch digerirt, bis die Flüssigkeit beim Kochen nicht mehr braun, sondern schwach grüngelb erscheint; einige Stunden, nachdem die filtrirte Flüssigkeit mit Salzsäure neutralisirt worden ist, scheidet sich das Guanin mit etwas Harnsäure ab, dann wird es in kochender Salzsäure gelöst, aus der es sich beim Erkalten als salzsaures

Salz krystallinisch absetzt; aus letzterem wird es durch Ammoniak isolirt erhalten.

Das Guanin bildet ein weisses, krystallinisches Pulver ohne Geruch und Geschmack, verträgt ohne Gewichtsverlust eine Temperatur von 220°, löst sich nicht in Alkohol oder Aether; mit stärkern Säuren vereinigt es sich zu krystallisirbaren Verbindungen in mehr als einer Proportion (wie alle schwachen Basen), diese aber werden beim Erwärmen in Wasser leicht zersetzt; mit Natron geht es eine krystallisirbare Verbindung ein ($C_{10}H_5N_5O_2 + 2\ NaO + 6\ HO$), die aber schon durch Kohlensäure zersetzt wird. Aus schwefelsaurem Guanin wird durch Wasser das Hydrat dieses Körpers ($= 3\ C_{10}H_5N_5O_2 + 2\ HO$) ausgeschieden. Mit Platinchlorid giebt das salzsaure Guanin einen gelben, unlöslichen Niederschlag.

Das *Guanin* ist lange Zeit für identisch mit dem *Xanthin* gehalten worden.

Ueberharnsäure, $C_{10}H_4N_4O_7 + 2\ HO$, *Guansäure*, wird gebildet durch 24stündige Digestion von Guanin bei + 25° mit chlorsaurem Kali und Salzsäure (3 Th. Guanin, 5 Th. chlorsaures Kali, 5 Th. Wasser und 30 Th. Salzsäure). Durch salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak muss die Säure vom Farbstoff gereinigt werden.

Kurze, rhombische, federartig vereinigte Prismen, farblos, glänzend, geruch- und geschmacklos, röthet Lakmus, löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkalien; beim Erhitzen zersetzt sie sich und liefert viel wasserhaltige Cyansäure. Ihr Baryt- und Kalksalz sind in Wasser löslich, das Silbersalz in Wasser unlöslich, in Aetzammoniak auflöslich.

Sie enthält, wie aus der Formel hervorgeht, 1 At. Sauerstoff mehr als die Harnsäure.

Ammelin. $C_6H_5N_5O_2$.

Diese Base bildet sich neben Melamin bei der Zersetzung des Melams durch verdünnte Säuren und Alkalien; es ist ein aus mikroskopischen Nadeln bestehendes, glänzend weisses Pulver, zersetzt sich beim Erhitzen, löst sich nicht in Wasser, Alkohol und Aether, wohl aber in ätzenden Alkalien; durch Schmelzen mit Aetzkali wird es in Ammoniak und Cyansäure zerlegt ($C_6H_5N_5O_2 + HO = H_6N_2 + C_6N_3O_3$).

Mit den stärkern Mineralsäuren bildet es krystallisirbare Salze, welche stets wasserhaltig sind und Lakmus röthen.

Taurin. $C_4H_7NS_2O_6$.

Dieser Körper entsteht aus dem Paarling der Taurocholsäure, wenn dieselbe durch Digestion mit Säuren zerlegt wird. Er kann auch unmittelbar aus der Galle durch Erhitzen mit Salzsäure erhalten werden, indem man

die filtrirte Lösung abdampft, das Kochsalz krystallisiren lässt und das Taurin durch Alkohol fällt. Geringere Mengen von Taurin finden sich immer in den festen Excrementen.

Das Taurin krystallisirt in farblosen, regelmässig sechsseitigen Prismen, ist hart, knirscht zwischen den Zähnen, schmeckt erfrischend, löst sich in 15½ Wasser, sehr wenig in Alkohol, löst sich unzersetzt in Salpetersäure, ohne Reaction auf Pflanzenfarben; durch Mineralsäuren, Metallsalze, Gerbsäure u. dergl. wird es weder zersetzt, noch verändert; auf nassem Wege ist der Schwefel in ihm durchaus nicht nachzuweisen.

Wird Taurin in Kalihydrat aufgelöst und die Auflösung verdunstet, bis sie anfängt, dick zu werden, so entwickelt sich reines Ammoniak, und im Rückstande bleibt schwefligsaures und essigsaures Kali (1 Aeq. Acetyloxydhydrat, 1 Aeq. Ammoniak und 2 Aeq. schweflige Säure geben die Elemente des Taurins nach der Gleichung: $C_4H_4O_2 + H_3N + 2\ SO_2 = C_4H_7NS_2O_6$). Wird in Aldehydammoniak ($H_3N\ .\ C_4H_4O_2$) schweflige Säure geleitet, so bildet sich ein dem Taurin isomerer, aber nicht damit identischer, krystallisirbarer Körper.

Cystin. $C_2H_6NS_2O_4$.

Dieser Körper, auch Blasenoxyd genannt, findet sich in einigen Harnsteinen, aus welchen man ihn durch Auflösen in Ammoniak und freiwilliges Verdunsten in farblosen, sechsseitigen Blättchen krystallisirt erhält; es schmilzt beim Erhitzen nicht, entzündet sich aber an der Luft und verbrennt mit bläulich grüner Flamme, ist in Wasser und Alkohol unlöslich, löst sich in verdünnten Mineralsäuren und in Oxalsäure, sowie in ätzenden und kohlensauren, fixen Alkalien.

Mit Salzsäure bildet das Cystin eine leicht krystallisirbare Verbindung, die mit Platinchlorid eine orangegelbe, nicht krystallisirbare Doppelverbindung giebt, die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist, aber nicht in Aether.

Ausser den hier behandelten Alkaloïden dieser Gruppe hat man noch mehrere andre aufgefunden, die jedoch noch nicht genauer untersucht sind, z. B.:

Porphyroxin, im Opium gefunden, bildet farblose, glänzende, feine Nadeln, begleitet hauptsächlich das Narkotin; aus dem Samen der Herbstzeitlose das Colchicin, einen krystallisirbaren, in Wasser und Aether löslichen Stoff.

Ausser diesen sind eine Menge problematischer Pflanzenbasen dargestellt worden, deren Namen hier anzuführen überflüssig ist.

STICKSTOFFFREIE BASEN ODER HALIDBASEN.

An die eben abgehandelte Classe stickstoffhaltiger, organischer Basen schliesst sich eine Classe stickstofffreier Körper an, welche die Fähigkeit besitzen, mit den verschiedenartigsten organischen und anorganischen Säuren salzartige Verbindungen zu bilden. Diese Körper sind meistens niedere Oxydationsstufen verschiedner, zum Theil noch nicht isolirter Kohlenwasserstoffe. Liess sich zur Erklärung der Basicität jener stickstoffhaltigen Alkaloïde die Hypothese aufstellen, einzelne Wasserstoffatome seien darin durch gewisse Kohlenwasserstoffe vertreten, so gehen wir hier einer ähnlichen Deutung ganz verlustig; in dem Reichthum dieser Körper an Wasserstoff allein lässt sich die Ursache ihrer basischen Eigenschaften nicht suchen, denn wir kennen indifferente und selbst saure Körper genug, die verhältnissmässig selbst mehr Wasserstoff enthalten als die fraglichen Basen. Man konnte daher die Ursache der Basicität nur in den eigenthümlichen Kohlenwasserstoffen finden, deren Analogie mit dem Stickstoffwasserstoff, d. h. dem Ammoniak um so mehr in die Augen sprang, als man auch in dessen Verbindungen mit Sauerstoffsäuren das nie fehlende Wasser oder vielmehr dessen Wasserstoff als zur Basis gehörig ansah. Wie man nach der Ammoniumtheorie annahm, dass das Ammonium in den Ammoniaksalzen gewissermassen ein Metall simulire oder dessen Stelle vertrete, so glaubte man auch behaupten zu dürfen, dass diese Halide die einfachen Oxyde eines Kohlenwasserstoffs seien, der, obgleich zusammengesetzt, einem positiven Elememente, d. h. einem Metall entspreche und mit Sauerstoff eine

Basis bilde. Eine solche Betrachtung hat hauptsächlich den Grund zu der auf vielfache Weise ausgelegten, aber noch heute nicht völlig ausgebildeten Theorie der organischen Radicale gelegt. Diese Theorie hat durch die neuerliche Entdeckung mehrerer Radicale der betreffenden Halidbasen eine ziemlich feste Stütze und einen hohen Werth erlangt.

Diese stickstofffreien Basen oder Oxyde von Kohlenwasserstoffradicalen sind aber nicht blos noch schwächere Basen als die Alkaloïde, sondern zeigen auch in ihrem isolirten Zustande ebensowohl als in ihren Verbindungen ein so verschiedenes Verhalten von den Mineralbasen und den Alkaloïden, dass man ihren basischen Charakter lange Zeit hindurch gänzlich verkannt hat. Im isolirten Zustande kommen sie meist wasserhaltig vor; die, welche wasserfrei dargestellt sind, zeigen ein so verschiednes Verhalten von ihren Hydraten, dass man sie früher für ganz verschiedne Körper angesehen hat, und dass sie, wenn auch neben einander, doch gesondert beschrieben werden müssen. Die Hydrate können übrigens nur schwierig und nicht auf so einfache Weise, wie andre wasserhaltige Körper, von ihrem Wassergehalte befreit werden. Ebenso lassen auch ihre Verbindungen mit Säuren, obgleich die meisten völlig neutral sind, ihren Charakter als Salze nur schwierig erkennen; daher den meisten solcher Salze immer noch Trivialnamen beigelegt werden, z. B. Naphthen, Fette u. dergl., ganz so wie in Bezug auf die Hydrate die Ausdrücke Alkohol und Aether, Glycerin und Lipyloxyd, Fuselöl und Amyloxyd noch gebräuchlich sind.

Diese stickstofffreien Basen bilden übrigens mit organischen und unorganischen Säuren ebensowohl n e u t r a l e als saure Salze; in den erstern ist selbst die Acidität der Säure in der Regel weit besser neutralisirt als in den Salzen der stickstoffhaltigen Alkaloïde, denn die meisten neutralen Salze dieser Classe sind ohne alle Reaction auf Lakmus. Diese neutralen Salze unterscheiden sich aber von denen andrer Basen vorzüglich dadurch, dass sie nicht so leicht durch doppelte oder einfache Wahlverwandtschaft zerlegt werden können, wie die bisher bekannt gewordenen Salze. Die Zersetzung solcher neutralen Halide wird weder durch eine stärkere Säure, noch durch stärkere Basen sogleich erzielt, sondern es bedarf stets einiger Zeit und der Anwendung von Wärme, um die Säure an die zur Zersetzung angewendete Basis zu binden; dabei tritt aber der Umstand ein, dass sich die Halidbasis stets mit Wasser vereinigt und so ihr Hydrat darstellt, d. h. z. B. nicht Aethyloxyd, sondern Alkohol, nicht Methyloxyd, sondern Holzgeist, nicht Lipyloxyd, sondern Glycerin werden ausgeschieden. Man

würde aber sehr irren, wollte man etwa aus diesem Verhalten der Halide schliessen, dass diese Anschauungsweise nur eine unnatürliche Einzwängung in das einmal aufgefasste System der chemischen Stoffe sei und dass die organischen Stoffe, sowie insbesondere diese Körper nach ganz andern Principien constituirt seien als die Mineralkörper; denn gerade die aus den sogenannten anorganischen Verbindungen abgeleiteten Gesetze finden auch auf diese zusammengesetzten Stoffe ihre vollste Anwendung; gerade die anorganische Chemie lehrt uns, dass zwei Stoffe, je geringere Verwandtschaft sie zu einander haben, d. h. je näher sie einander in der elektrochemischen Reihe oder überhaupt in ihren chemischen Eigenschaften stehen, desto schwieriger sich unter einander verbinden lassen, aber einmal verbunden oft auch den kräftigsten zersetzenden Agentien widerstehen; wir brauchen nur an das Verhalten der Kieselsäure oder Phosphorsäure zur Alaunerde und Zirkonerde zu erinnern. Ein Naturgesetz duldet keine Ausnahme, und sind die den Forschungen der anorganischen Chemie entsprungenen Principien wirklich Naturgesetze, so müssen sie auch in vollster Ausdehnung auf die organisch-chemischen Verbindungen angewendet werden.

Die Halidbasen bilden mit Säuren auch saure Salze, deren wahre Natur ebenfalls lange Zeit verkannt wurde; man betrachtete sie anfangs als besondere Säuren und beschrieb daher eine Weinschwefelsäure, Weinoxalsäure, Holzschwefelsäure u. s. w., während man jetzt z. B. die Weinoxalsäure als doppeltoxalsaures Aethyloxyd ansieht, indem das der einen Hälfte der Oxalsäure angehörige Aequivalent Wasser durch eine fixe oder andre flüchtige Basis ersetzt werden kann. Erst später lernte man von diesen sauren Salzen die oben erwähnten copulirten Säuren unterscheiden.

Diese sauren Salze unterscheiden sich ebenfalls von den sauren Salzen der Mineralbasen und Alkaloïde durch die Schwierigkeit, mit welcher die eigentliche Basis aus ihnen abgeschieden werden kann; auch aus ihnen treiben die stärksten Mineralbasen nur nach längerer Einwirkung und bei höhern Temperaturgraden die Halidbasis aus. Diese sauren Salze der Halidbasen haben aber mancherlei zufällige Eigenschaften mit einander gemein: sie sind fest, krystallisirbar oder tropfbarflüssig und enthalten stets, gleich den sauren Salzen der Mineralchemie, wenigstens 1 At. Wasser, von dem sie ohne gänzliche Zersetzung nicht befreit werden können. Ferner sind diese Salze, wenn auch ihre nähern Bestandtheile noch so flüchtig sind, durchaus nicht destillirbar oder sublimirbar, sondern werden sämmtlich

in höherer Temperatur zersetzt. Auffallend ist noch die Eigenschaft, dass ihre Doppelsalze, d. h. ihre Verbindungen mit Basen, fast ohne alle Ausnahme in Wasser löslich sind, so dass selbst die sauren Halidsalze, deren Säuren für sich mit gewissen Basen ganz unlösliche Salze liefern, mit denselben Basen sehr leicht lösliche Verbindungen bilden; so geben z. B. doppeltschwefelsaures Aethyloxyd, sowie alle doppeltschwefelsauren Halide mit Baryt und Blei sehr leicht lösliche Doppelsalze.

Die Halidbasen lassen sich ebenfalls in mehrere Gruppen eintheilen. Die erste Gruppe bilden alle diejenigen basischen Körper, deren Zusammensetzung im isolirten Zustande sich durch die Formel $(C_{2n}H_{2n} + {}_1)$ O ausdrücken lässt. Die zweite Gruppe der Halidbasen sind Oxyde von Kohlenwasserstoffen ohne gemeinsamen Charakter in ihren Constitutionen. Es giebt darunter einige, die zu einzelnen Säuren der andern Gruppen in demselben Verhältnisse stehen, wie die Halidbasen erster Gruppe zu den Säuren erster Gruppe, z. B. das Styryloxydhydrat; solcher Basen sind jedoch nur wenige genauer untersucht. Ausserdem liegen bereits einige Thatsachen vor, welche es mehr als wahrscheinlich machen, dass es noch eine vollständige Gruppe von Halidbasen giebt, deren gemeinsame Formel = $C_n H_n - {}_1$ O ist, und die sich besonders dadurch auszeichnen, dass sie sehr geneigt sind, Schwefelverbindungen einzugehen (d. h. solche, in welchen ihr Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist).

Erste Gruppe. Halidbasen von der Formel: $(C_{2n}H_{2n} + {}_1)\ O$.

Diese Gruppe umfasst eine Anzahl homologer Stoffe, in denen die Elemente ihrer Radicale in einer einfachen arithmetischen Reihe zunehmen ganz in ähnlicher Weise, wie bei der ersten Gruppe der Säuren, die ebenfalls vollkommen homolog waren. Jene Säuren konnten, wie oben gezeigt, nach der Formel $(C_n H_n - {}_1)\ O_3$ constituirt angesehen werden, und es war auch dort die arithmetische Progression in den Atomzahlen der Elemente ihrer Radicale deutlich ausgesprochen. Ausser dieser Aehnlichkeit findet aber noch ein höchst wichtiger innerer Zusammenhang zwischen der ersten Gruppe der Säuren und dieser der Halidbasen statt. Schon der Vergleich der hier bezeichneten allgemeinern Formeln zeigt, wie leicht durch Oxydation, d. h. durch Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff und Abgabe von 2 Aeq.

Wasserstoff, die Halidbasis in die entsprechende Säure der ersten Säuregruppe umgewandelt werden kann; denn $(C_nH_n + {}_1)\,O + 4\,O$ giebt $= 2\,HO + (C_nH_n - {}_1)\,O_3$. Wir werden nämlich sehen, wie leicht das Methyloxyd in Ameisensäure, das Aethyloxyd in Essigsäure durch Oxydation übergeführt werden kann (nach den Gleichungen: $C_2H_3O + 4\,O = 2\,HO + C_2HO_3$ und $C_4H_5O + 4\,O = 2\,HO + C_4H_3O_3$). Wir stellen die Formeln der hierher gehörigen Halidbasen und der ihnen entsprechenden flüchtigen Säuren in Folgendem zusammen:

Methyloxyd . .	$= C_2H_3O$	entspricht der	Ameisensäure . .	$= C_2H\,O_3$.
Aethyloxyd . .	$= C_4H_5O$		Essigsäure	$= C_4H_3O_3$.
Propyloxyd . .	$= C_6H_7O$		Metacetonsäure .	$= C_6H_5O_3$.
Valyloxyd . . .	$= C_8H_9O$		Buttersäure . . .	$= C_8H_7O_3$.
Amyloxyd . . .	$= C_{10}H_{11}O$		Baldriansäure . .	$= C_{10}H_9O_3$.
Cetyloxyd . . .	$= C_{32}H_{33}O$		Cetylsäure . . .	$= C_{32}H_{31}O_3$.
Cerotyloxyd . .	$= C_{54}H_{55}O$		Cerotinsäure . . .	$= C_{54}H_{53}O_3$.
Melissyloxyd . .	$= C_{60}H_{61}O$		Melissinsäure . .	$= C_{60}H_{59}O_3$.

Die Radicale einiger dieser Halidbasen, also die Kohlenwasserstoffe von der generellen Formel $C_{2n}H_{2n} + {}_1$, hat man bereits dargestellt, nämlich das Methyl C_2H_3, Aethyl C_4H_5, Valyl C_8H_9 und Amyl $C_{10}H_{11}$. Die Entdeckung dieser Radicale ist um so wichtiger, als diese homologen Stoffe gewissermassen die festen Punkte bilden, über welchen das Netzwerk der wichtigsten Verbindungen der organischen Chemie ausgespannt ist. Diese Radicale verhalten sich im Allgemeinen dem Wasserstoff gleich, nur mit dem Unterschiede, dass sie weniger positive Eigenschaften besitzen und bedingen. Daher können diese Radicale die Stelle des Wasserstoffs in vielen Verbindungen desselben vertreten; so sahen wir in dem Obigen, dass, wenn die Ameisensäure eine Verbindung von Wasserstoff mit Oxalsäure ist, dieser Wasserstoff in der Essigsäure durch Methyl, in der Metacetonsäure durch Aethyl u. s. w. vertreten ist. Wir lernten ferner (S. 374) die meisten flüchtigen Alkaloïde als Ammoniake kennen, in denen Wasserstoff durch ebendieselben Kohlenwasserstoffradicale vertreten ist. Gleich den edlen Metallen sind diese Radicale im isolirten Zustande fast ganz indifferent und widerstehen den stärkern Oxydationsmitteln, während sie im Ausscheidungsmomente sehr leicht von einer Verbindung auf die andre übergehen.

Diese Radicale sind bei gewöhnlicher Temperatur entweder gasförmig oder höchst bewegliche, durchsichtige Flüssigkeiten von schwachem Geruche, entzündlich, nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol und Aether lös-

lich. Gleich dem Wasserstoffe verbindet sich constant 1 Vol. dieser Radicale mit ½ Vol. Sauerstoff zu 1 Vol. des Oxyds (der Halidbasis), und mit 1 Vol. Chlor zu 2 Vol. der Chlorverbindung. Bemerkenswerth ist aber noch, dass diese Radicale trotz ihrer grossen Aehnlichkeit mit Wasserstoff mit diesem selbst Verbindungen eingehen können, welche dem Benzol, Toluol, Cumol und Cymol gleichen; das sind Kohlenwasserstoffe, die wir oben (S. 301) auch als Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Wasserstoff anzusehen veranlasst waren. Sie verbinden sich endlich auch mit Metallen, wie Zink, Antimon, und Elementen, wie Arsen und Phosphor.

Die Oxyde dieser Radicale, d. h. die Halidbasen selbst zeigen die entschiedenste Homologie ebensowohl in ihren Verbindungsverhältnissen, als in ihren verschiednen Zersetzungsproducten; ja selbst in ihren physikalischen Eigenschaften bieten sie ausserordentliche Aehnlichkeiten dar, so verschiedenen Ursprungs sie auch sind.

Die wasserfreien Halidbasen dieser Gruppe, die man auch Aether nennt, z. B. Holzaether, Amylaether, sind äusserst flüchtige Körper, ja das Methyloxyd ist ein coërcibles, organisches Gas; sie brechen das Licht sehr stark, sind leichter als Wasser, farblos, von eigenthümlich durchdringendem Geruche, werden von Wasser in geringer Menge aufgenommen, sind sehr entzündlich und verbrennen mit leuchtender Flamme; ihre Gase mit Luft gemischt und entzündet explodiren heftig. Sie können aus ihren Hydraten, die ihre nächste Quelle sind, nur durch gewisse, Wasser heftig anziehende Körper, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Zinnchlorid, dargestellt werden.

Die Hydrate dieser Halidbasen, trivialer Weise Alkohole genannt, sind sämmtlich farblose, tropfbarflüssige Liquida von brennendem Geschmack und eigenthümlichem, durchdringendem Geruch, der aber immer von dem der wasserfreien Halidbase verschieden ist, ziemlich flüchtig, so dass sie schon bei gewöhnlicher Temperatur stark verdunsten, unzersetzt destillirbar, vermischen sich meist sehr gut mit Wasser, lassen sich ebenfalls leicht entzünden und verbrennen, wenn ihnen nicht zu viel Wasser beigemengt ist, mit gelber oder röthlicher Flamme. Diese Hydrate sowohl als die wasserfreien Halidbasen dienen sehr vielen organischen und animalischen Stoffen als Lösungsmittel, hauptsächlich den Fetten und den aetherischen Oelen, sowie den flüchtigen Metallchloriden.

Die neutralen Salze dieser Halidbasen sind in ihren physischen Eigenschaften meist den wasserfreien Basen sehr ähnlich; die meisten derselben sind nämlich tropfbarflüssig, von eigenthümlichem durchdringendem

Geruche und scharf aromatischem Geschmacke, in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich, entzündlich und sehr flüchtig; in Bezug auf die letztere Eigenschaft ist es merkwürdig, dass selbst die feuerbeständigsten Mineralsäuren ebensowohl als die nicht flüchtigen organischen Säuren, und selbst nicht flüchtige copulirte Säuren mit den fraglichen Halidbasen durchaus flüchtige, oft bei ziemlich niedern Temperaturen destillirbare neutrale Salze geben, während die sauren Salze von denselben Säuren niemals flüchtig sind.

Eine ebenso merkwürdige Eigenschaft aller neutralen Halidsalze ist, dass sie *niemals Wasser* in die Verbindung mit aufnehmen, weshalb schon seit langer Zeit die Chemiker gewohnt sind, um das wahre Atomgewicht einer organischen Säure im wasserfreien Zustande zu bestimmen, ein solches Halidsalz zu erzeugen und zu analysiren.

Ferner findet auch bei mehrern dieser *neutralen Halidsalze* das auffallende Verhältniss statt, dass sie sich *mit Mineralbasen* vereinigen können, ohne dass die Halidbasis ausgetrieben wird, wobei dann dieselbe, ihren basischen Charakter verlierend, zum Paarling der Säure wird; so dass also solche Körper ebensowohl als Halide wie als *gepaarte Säuren* betrachtet werden können, z. B. salicylsaures Methyloxyd und mehrere andere.

Noch ist auf zwei andere höchst interessante Verhältnisse dieser Halide aufmerksam zu machen. Was nämlich einerseits den *Siedepunkt der neutralen Methyloxyd- und Aethyloxydsalze* betrifft, so haben alle Aethylverbindungen einen ungefähr um 10° höhern Siedepunkt als die entsprechenden Methylverbindungen, und der Siedepunkt der Säurehydrate ist um ungefähr 43° höher als der der entsprechenden Methylverbindungen, z. B.:

$\overline{Fo} . HO$	siedet bei 97,0°	$MeO . \overline{Fo}$	= 33,4°	$AeO . \overline{Fo}$	= 54,9°
$\overline{Ac} . HO$	— 117,3°	$MeO . \overline{Ac}$	= 56,3°	$AeO . \overline{Ac}$	= 74,3°
$\overline{Bu} . HO$	— 157,0°	$MeO . \overline{Bu}$	= 95,9°	$AeO . \overline{Bu}$	= 114,8°
$\overline{Va} . HO$	— 177,0°	$MeO . \overline{Va}$	= 116,2°	$AeO . \overline{Va}$	= 134,0°.

Man ersieht zugleich hieraus, dass der Siedepunkt dieser Verbindungen mit jedem Doppelatom Kohlenwasserstoff ($=C_2H_2$) um ungefähr 20° steigt. Indessen walten hierbei noch Verhältnisse ob, die trotz der sorgfältigsten Forschungen Kopp's, Schröder's und Andrer noch nicht ermittelt sind; so gewinnt es z. B. nach genauerer Untersuchung der Siedepunkte den Anschein, als ob in den freien Säuren der Siedepunkt durch C_2H_2 um 21° gesteigert würde, in den zusammengesetzten Aetherarten aber nur um 18°. Die Erforschung des Verhältnisses der Siedepunkte flüchtiger Körper zu ihrer Zusammensetzung wird in naher Zeit eines der wichtigsten Capitel der Chemie bilden; denn der Chemie

ist es ein grosser Gewinn, um ein Gesetz bereichert zu werden, da sie an solchen noch so arm ist.

Andererseits findet auch zwischen den *specifischen Gewichten* ein ähnliches in Zahlen ausdrückbares Verhältniss statt, so dass, wenn das specifische Gewicht eines jener 3 Körper bekannt ist, sich aus diesem nach folgenden Gesetzen das specifische Gewicht der beiden andern berechnen lässt. Das *specifische Volumen* des Hydrats einer Säure ist um 534 kleiner als das der entsprechenden Aethyloxydverbindung, und um 300 kleiner als das der entsprechenden Methyloxydverbindung, d. h. die Aethylverbindung hat ein um 234 grösseres specifisches Volumen als die entsprechende Methyloxydverbindung.

Es ist ferner darauf aufmerksam zu machen, dass bei einer genaueren Vergleichung gewisser Halide und gewisser Säuren der ersten Gruppe sich eine Menge *metamerer Verbindungen* herausstellt, die bei verschiedener innerer Constitution eine vollkommen gleiche empirische Zusammensetzung haben. Als Beispiel mögen folgende metamere Stoffe dienen:

Essigsaures Methyloxyd .	$= C_2H_3O \,.\, C_4H_3O_3$	
Ameisensaures Aethyloxyd .	$= C_4H_5O \,.\, C_2HO_3$	$= C_6H_6O_4$
Metacetonsäurehydrat . .	$= C_6H_5O_3 \,.\, HO$	
Metacetonsaures Methyloxyd	$= C_2H_3O \,.\, C_6H_5O_3$	
Essigsaures Aethyloxyd . .	$= C_4H_5O \,.\, C_4H_3O_3$	$= C_8H_8O_4$
Buttersäurehydrat	$= C_8H_7O_3 \,.\, HO$	
Buttersaures Methyloxyd .	$= C_2H_3O \,.\, C_8H_7O_3$	
Metacetonsaures Aethyloxyd	$= C_4H_5O \,.\, C_6H_5O_3$	$= C_{10}H_{10}O_4$
Baldriansäurehydrat . . .	$= C_{10}H_9O_3 \,.\, HO$	
Baldriansaures Methyloxyd .	$= C_2H_3O \,.\, C_{10}H_9O_3$	
Buttersaures Aethyloxyd .	$= C_4H_5O \,.\, C_8H_7O_3$	$= C_{12}H_{12}O_4$
Capronsäurehydrat . . .	$= C_{12}H_{11}O_3 \,.\, HO$	
Ameisensaures Amyloxyd .	$= C_{10}H_{11}O \,.\, C_2HO_3$	
Capronsaures Methyloxyd .	$= C_2H_3O \,.\, C_{12}H_{11}O_3$	
Essigsaures Amyloxyd . .	$= C_{10}H_{11}O \,.\, C_4H_3O_3$	$= C_{14}H_{14}O_4$.
Oenanthylsäurehydrat .	$= C_{14}H_{13}O_3 \,.\, HO$	

In ähnlicher Weise lassen sich noch eine Menge dieser Verbindungen als metamer zusammenstellen.

Werden die Halide mit *Ammoniakgas* in Berührung gebracht, so bilden sich, wie bereits oben erwähnt, die *Amidverbindungen* der ent-

sprechenden Säuren; aus einigen entstehen aber neue Körper, sogenannte *Amethane*, deren theoretische Constitution noch nicht genau erkannt ist; namentlich hat man solche Amethane aus den kohlensauren, oxalsauren und cyansauren Salzen herzustellen vermocht.

Was die *Bildung und Darstellung der neutralen Halide* betrifft, so ist bereits bemerkt, dass dieselbe durch unmittelbare Vereinigung nur schwierig und zwar bei wenigen von Statten geht. Die Verbindungen der organischen Säuren mit jenen Halidbasen zu neutralen Salzen werden meist nur unter Mitwirkung einer stärkern Säure, namentlich der Schwefelsäure oder wasserfreier Salzsäure hergestellt; zwar ist es möglich, die meisten derselben auch unmittelbar herzustellen, dies geschieht aber nur, wenn Säuren und Basen im wasserärmsten Zustande bei höhern Temperaturen mit einander in Berührung gebracht werden. Oft gelingt es auch, solche neutrale Salze durch Destillation des schwefelsauren Doppelsalzes der Halidbase und Kali oder Kalk mit dem Kalisalze der fraglichen Säure darzustellen (z. B. cyansaures Aethyloxyd wird erhalten durch Erhitzen von schwefelsaurem Aethyloxydkalk mit cyansaurem Kali). Die Verbindungen einiger neutralen Halide werden auch aus dem Hydrate der Halidbase und dem der Sauerstoffsäure entsprechenden Chloride erhalten, z. B. kieselsaures Aethyloxd aus Alkohol und Kieselhyperchlorid.

Wie bereits oben erwähnt, sind auch die Halidbasen dieser Gruppe sehr geneigt, mit gewissen Säuren saure Halidsalze zu bilden; vorzugsweise bilden sie solche mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Weinsäure und Traubensäure. Diese sauren Halide sind entweder flüssig oder krystallisirbar und ziehen leicht Feuchtigkeit aus der Luft an, schmecken herb sauer, sind geruchlos, in Wasser leicht löslich, meist schwerer in Alkohol, werden sämmtlich beim Erhitzen zersetzt (*kein saures Halid ist flüchtig*), bei gewissen Temperaturen geht die Halidbasis wasserfrei oder als Hydrat fort; dies hängt namentlich von dem durch einen bestimmten Wassergehalt bedingten Siedepunkt ab; sie röthen Lakmus stark, lösen Zink, Eisen, Zinn unter Wasserstoffentwicklung auf; mit Basen vereinigen sie sich unmittelbar zu Doppelsalzen, welche ohne Ausnahme in Wasser löslich (möge die Säure sein welche sie wolle) und meistens krystallisirbar sind. Mit ätzenden Alkalien erhitzt, entwickeln jene Salze theils die Halidbasis wasserfrei, theils ihr Hydrat (den betreffenden Aether oder Alkohol); beim Erhitzen für sich wird die Halidbasis zersetzt, so dass, wenn eine Mineralsäure das säuernde Princip war, deren Salz mit etwas Kohle zurückbleibt.

Dargestellt werden die sauren Halide fast alle durch unmittelbare Vereinigung, indem die betreffende Säure in möglichst wasserarmem Zustande mit dem Hydrate der Halidbasis (dem Alkohol) bis zu einer bestimmten Temperatur erhitzt wird. Aus der gebildeten syrupösen Flüssigkeit wird das saure Halid rein erhalten, indem man die überschüssig zugesetzte Säure, durch eine Basis, Baryt, Kalk oder Bleioxyd (mit der sie ein unlösliches Salz bildet) ausfällt, während das Doppelsalz, da es immer löslich ist, in der filtrirten Flüssigkeit zur Entfernung der Basis mit Schwefelsäure, Oxalsäure oder Schwefelwasserstoff vorsichtig versetzt wird; die Lösung des gereinigten sauren Halids wird endlich im Vacuo concentrirt.

Die Halidbasen sind *Sauerstoffbasen*, die, nach dem allen, was bereits über sie erwähnt, als völlig analog den schwächern Metalloxyden betrachtet werden müssen. Diese Analogie wird aber dadurch noch augenfälliger, dass in ihnen, ganz wie bei jenen, der Sauerstoff durch *andre negative Elemente* und diesen gleich sich verhaltende Combinationen *vertreten* werden kann, so dass wir auch hier Haloïdsalze der Halidbasen annehmen können; alle Halidbasen dieser Gruppe sind bereits mit Chlor, Brom, Iod, Schwefel, Selen, Tellur, Cyan, Rhodan u. s. w. verbunden worden; ja der Schwefel lässt sich nicht blos, ganz wie bei den Alkalimetallen, in mehr als einem Verhältnisse damit verbinden, sondern mit den geschwefelten Verbindungen vereinigen sich ganz, wie mit den geschwefelten Alkalimetallen, Schwefelwasserstoff ebensowohl als Schwefelkohlenstoff.

Die Verbindungen der *Halidbasenradicale mit Chlor*, *Brom*, *Iod und Cyan* sind farblose, äusserst flüchtige Flüssigkeiten (das Chlormethyl ist gasförmig), von durchdringendem Geruch und Geschmack, entzündlich, in Wasser sehr wenig löslich, ohne Reaction auf Pflanzenfarben und überhaupt den neutralen Haliden höchst ähnlich.

Die Chloride der betreffenden Halidradicale *entstehen* leicht durch Destillation von Chlorwasserstoffsäure mit dem betreffenden Alkohol (Halidbasenhydrate); die Verbindungen mit Brom und Iod dagegen, indem der bezügliche Alkohol mit Brom oder Iod und Phosphor digerirt wird, wobei, wie leicht erklärlich, der Phosphor der Halidbasis den Sauerstoff entzieht und das negative Element an des letztern Stelle tritt.

Die Verbindungen jener Radicale mit Cyan dagegen werden durch Erhitzen vom schwefelsauren Doppelsalze der Halidbase und Kali mit Cyankalium erhalten (z. B. $KO . SO_3, C_4H_5O . SO_3 + KCy = 2 KO . SO_3 + C_4H_5Cy$).

Die *Verbindungen jener Radicale mit* 1 *und* 2 *Aeq. Schwefel* (solche sind nur bekannt) sind sämmtlich tropfbarflüssig, farblos oder gelb, von durchdringendem lauchartigem Geruch, schwerer als Wasser, leicht unzersetzt destillirbar, wenig in Wasser löslich, leicht in Alkohol und Aether.

Dargestellt werden diese geschwefelten Verbindungen durch Erhitzen von einfach oder mehrfach Schwefelkalium mit dem schwefelsauren Doppelsalze der Halidbase und Kali (z. B. $KS_2 + KO . SO_3, C_4H_5O . SO_3 = 2 KO . SO_3 + C_4H_5S_2$) oder aus dem mit Chlorwasserstoff gesättigten Halidbasenhydrate und Schwefeleisen (z. B. $C_4H_5O . HO + HCl + FeS = FeCl + 2 HO + C_4H_5S$).

Die einfach geschwefelten Halidradicale vereinigen sich, gleich den einfachen Schwefellebern, ebensowohl mit Schwefelwasserstoff als mit Schwefelkohlenstoff. Die erstern Verbindungen, d. h. die mit Schwefelwasserstoff, haben ebenfalls die meisten Eigenschaften mit einander gemein; sie bilden farblose Flüssigkeiten, von intensiv knoblauch- oder zwiebelartigem Geruche und dem widrigsten Geschmacke, leichter als Wasser, verflüchtigen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur bedeutend und gerathen schon bei nicht zu hohen Wärmegraden ins Sieden, sind wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, leicht entzündlich und verbrennen mit blauer Flamme, natürlich unter Entwicklung eines starken Geruchs nach schwefliger Säure. Mit den Oxyden edler Metalle, z. B. mit Quecksilberoxyd, vereinigen sich diese Verbindungen unter starker Wärmeentwicklung zu krystallisirbaren Verbindungen; weshalb man ihnen den Trivialnamen ,,*Mercaptane*" (*mercurium captantia*) gegeben hat. Sie verhalten sich aber eigentlich ganz wie die Alkalisulphhydrate, d. h. sie tauschen den Wasserstoff gegen Metalle aus, indem der Sauerstoff von den Oxyden sich mit jenem Wasserstoff vereinigt (z. B. $C_2H_3S . HS + HgO = HO + C_2H_3S . HgS$). Die Verbindungen mit den schwerreducirbaren Metallen entstehen jedoch nur, wenn das regulinische Metall mit dem Körper zusammengebracht wird, wobei sich dann Wasserstoffgas entwickelt ($C_2H_3S . HS + K = C_2H_3S . KS + H$); diese letztern Verbindungen zerfallen aber auf Zusatz von Wasser sogleich in die Mercaptane und Metalloxyde. Die Verbindungen mit den schweren Metallen sind farblos oder gelb, in Wasser unlöslich, wohl aber in Alkohol, werden durch Alkalien nicht zersetzt; durch Glühhitze aber zerstört.

Die Quecksilberverbindungen, die man *Mercaptide* genannt hat, sind sämmllich farblos, krystallisirbar, schmelzbar, in Alkohol löslich.

Dargestellt werden alle Mercaptane dadurch, dass ein Doppelsalz der Halidbase von Schwefelsäure und einem Alkali mit Kalium oder Bariumsulphhydrat destillirt wird (z. B. $CaO . SO_3, C_2H_3O . SO_3 + BaS . HS = CaO . SO_3 + BaO . SO_3 + C_2H_3S . HS$).

Man hat ferner diese geschwefelten Halidradicale auch mit Schwefelkohlenstoff verbunden und dabei sehr verschiedene Verbindungen erhalten; sehr genau sind jedoch diese noch nicht erforscht; man kennt solche Schwefelverbindungen, die den einfach kohlensauren Salzen entsprechen, z. B. $C_4H_5S . CS_2 \infty C_4H_5O . CO_2$; ferner solche, die dem doppeltkohlensauren Salze gleichen würden, z. B. $C_4H_5S . CS_2 + HS . CS_2 \infty C_4H_5O . CO_2 + HO . CO_2$. Am bekanntesten sind aber die Verbindungen, welche man Oxysulphocarbonate nennt, indem man ihnen die irrationelle Formel $C_4H_5O . HO + 2 CS_2$ ertheilte, während sie wohl richtiger als Verbindungen von Sulphocarbonaten mit Oxycarbonaten angesehen werden, z. B. $C_4H_5O . CO_2 + HO . CO_2 + 2 (C_4H_5S . CS_2 + HS . CS_2)$; diese letztern hat man auch wegen der gelben Salze, die sie mit Basen geben, Xanthogensäuren genannt. Diese bilden farblose oder gelbliche, ölartige Flüssigkeiten; von höchst widrigem Geruche und widrig scharfem Geschmacke, sind schwerer als Wasser, nicht ohne Zersetzung destillirbar, löslich in Alkohol, wenig in Wasser, röthen Lakmus, lassen sich entzünden und verbrennen mit blauer Flamme, zersetzen sich schon bei mittleren Temperaturen an der Luft, besonders aber beim Erwärmen mit Wasser, wo sie Schwefelkohlenstoff und Halidbasenhydrate (Alkohole) liefern.

Diese Xanthogensäuren treiben aus kohlensauren Salzen die Säure aus und bilden mit Alkalien und alkalischen Erden gelbe, in Wasser und Alkohol lösliche Salze; ihre Verbindungen mit den Oxyden schwerer Metalle sind unlöslich, entzündlich und verbrennen unter Funkensprühen; die löslichen Salze zersetzen sich beim Kochen mit Wasser.

Dargestellt werden diese Xanthogensäuren dadurch, dass in dem Hydrat der Halidbasis geschmolzenes Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff gelös werden; das so entstandene Kalisalz wird durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt und die ausgeschiedene Verbindung über Chlorcalcium entwässert.

Da die *Radicale der Halidbasen* fast in allen ihren Verbindungsverhältnissen die ausgeprägtesten Analogien mit gewissen Metallen oder mit Wasserstoff darbieten, so musste das Streben der Chemiker darauf geleitet

werden, diese Radicale selbst zu isoliren. Zwar blieben in neuester Zeit die eifrigsten Forschungen eines Kolbe, Frankland, Hofmann und Andrer keineswegs unbelohnt; allein der Ermittlung der wahren Radicale der Halidbasen stellen sich so viel Schwierigkeiten entgegen, dass immer noch ein gewisses Dunkel über diesem Gegenstande schwebt. Kann aber selbst nach den oben über die rationelle Zusammensetzung gewisser organischer Säuren und Alkaloïde angestellten Betrachtungen kaum noch ein Zweifel über die Existenz der fraglichen Radicale obwalten, so ist doch der positive Nachweis einzelner derselben durch directe Darstellung keineswegs leicht geführt. Denn wenn einerseits diese Radicale bei ihrer Isolirung ausserordentlich leicht in secundäre Producte zerfallen, so entstehen häufig isomere, der Zusammensetzung des fraglichen Radicals entsprechende Kohlenwasserstoffe, von denen trotz sorgfältiger Berücksichtigung der Condensationsverhältnisse und der chemischen Qualitäten doch nicht zu entscheiden ist, welches von diesen als das eigentliche Radical anzusehen ist. Man hat bis jetzt diese Radicale darzustellen versucht: erstens dadurch, dass man die Cyanverbindung des Radicals mit Kalium behandelte; allein man erhielt hierbei nicht das Radical, dessen Verbindung mit Cyan man zerlegt hatte, sondern neben andern Kohlenwasserstoffen und freiem Wasserstoff das Radical einer minder kohlenstoffreichen Halidbasis; aus Cyanaethyl und Kalium z. B. Methyl. Ein zweiter Weg, solche Radicale darzustellen, ist der, dass man Alkalisalze der der ersten Gruppe angehörigen Säuren dem galvanischen Strome aussetzt; auch hier entstehen neben dem gewünschten Radicale andre Kohlenwasserstoffe. Eine dritte Methode, diese Radicale zu erlangen, besteht darin, dass die Iodverbindung desselben mit metallischem Zink behandelt wird. Ein vierter dem letztgenannten ähnlicher Weg ist der, die Iodverbindung durch blosse Einwirkung des Tages- oder Sonnenlichtes zu zerlegen, wobei man nur zur Absorption des Iods etwas metallisches Quecksilber mit in Anwendung bringen kann; allein selbst auf diesem Wege bildet sich niemals das einfache Radical, sondern es wird meist die Hälfte, im günstigsten Falle ein Drittel in secundäre Producte zerlegt.

Diese Radicale bilden entweder farblose, leicht condensirbare Gase oder leicht flüchtige, tropfbare Flüssigkeiten, von schwach aetherischem Geruche; sie werden von Wasser nicht gelöst oder absorbirt, wohl aber von Alkohol und Aether, entzündet verbrennen sie mit leuchtender, rusender Flamme, sie verbinden sich nicht direct mit Iod oder Schwefel, werden auch von Antimonchlorid oder Schwefelsäure nicht absorbirt.

Man hat in neuerer Zeit auch Verbindungen der genannten Halidbasenradicale mit Wasserstoff entdeckt, z. B. Aethylwasserstoff, Amylwasserstoff u. s. w. Diese Körper sind noch sehr wenig untersucht, theils weil ihre Trennung von andern sich gleichzeitig bildenden Kohlenwasserstoffen ausserordentlich schwierig, ja jetzt zum Theil noch unmöglich ist, und daher nur aus der quantitativen Analyse der Gemenge erschlossen werden kann, theils weil die Verbindungen der kohlenwasserstoffreichen Radicale mit Wasserstoff gleiche Zusammensetzung haben mit den freien Radicalen von geringerm Kohlenwasserstoffgehalte, z. B. Aethylwasserstoff, $C_4H_5 . H$ ist $= 2\ C_2H_3$, d. h. also metamer dem Methyl. Dass die Condensationsverhältnisse solcher Körper uns bei Entscheidung dieser Frage oft im Stiche lassen, ist schon oben berührt; dasselbe gilt auch meist von den andern Mitteln, sich von der innern Constitution solcher metamerer Körper zu überzeugen, z. B. auch die Verbindungen oder Umwandlungsproducte, welche durch Einwirkung von Chlor u. s. w. auf solche Stoffe hervorgehen, sind nicht immer der Art, dass sie einen unzweifelhaften Aufschluss über die rationelle Zusammensetzung solcher Körper gäben. Auf die interessanten Kohlenwasserstoffe, welche neben diesen Radicalen aus den Aetherarten oder den Säuren der ersten Gruppe hervorgehen, werden wir noch am Ende dieses Abschnittes einen Blick werfen.

Grosses Interesse erregen die in den letzten Jahren gemachten Entdeckungen von Verbindungen einzelner Metalle mit diesen Radicalen. Dass diese Radicale: das Methyl, Aethyl, Amyl u. s. w. die Stelle von Wasserstoff in Wasserstoffverbindungen vertreten können, haben wir insbesondere bei Betrachtung der flüchtigen Basen (der Amid-, Imid- und Nitrilbasen) gesehen. Ebenso können diese Radicale auch in den Metallhydrüren dem Wasserstoff substituirt werden; daher hat man dem Arsen-, Antimon- und Wismuthwasserstoff (H_3As, H_3Sb, H_3Bi) entsprechende Verbindungen von Arsen, Antimon und Wismuth mit Methyl oder Aethyl dargestellt: Bismaethyl $= Ae_3Bi$, Stibaethyl $= Ae_3Sb$, Stibmethyl $= Me_3Sb$ u. s. w. Es ist leicht ersichtlich, dass diese Verbindungen dem Ammoniak analog sind, insofern auch die Wasserstoffverbindungen dieser Metalle dem Ammoniak entsprechend constituirt sind. Die Analogie wird aber noch besonders dadurch erhöht, dass diese Metallammoniake noch ein Atom jener Radicale und neben diesem 1 At. Sauerstoff aufnehmen können, so wie wir die Nitrilbasen noch ein Atom solcher Radicale und Sauerstoff aufnehmen sehen, um dem Ammoniumoxyd (H_4NO) ganz entsprechende

Verbindungen einzugehen. Wenn daher diese Verbindungen einen stark basischen Charakter zeigen, so dass sie dem Kalihydrat in jeder Hinsicht gleichen, so darf uns dies nicht Wunder nehmen. Dagegen giebt es eine andre Art von Verbindung dieser Radicale mit gewissen Metallen, in denen zwar ebenfalls der Wasserstoff durch Methyl oder Aethyl u. s. w. vertreten gedacht werden muss, bei denen jedoch das Metall nicht dem Stickstoff, sondern dem Kohlenstoff in gewissen Kohlenwasserstoffen entsprechend angenommen werden darf. Hierzu gehört hauptsächlich Zinn und Blei; bis jetzt sind in dieser Beziehung besonders die Verbindungen des Zinns mit Aethyl untersucht worden: so wie wir die Kohlenwasserstoffe Metylen, C_2H_2, Elayl, C_4H_4, Acetyl, C_4H_3, Methyl, C_2H_3 und Aethyl, C_4H_5, kennen, so sind auch homologe *Stannaethyle* entdeckt worden, nämlich Metylenstannaethyl, Sn_2Ae_2, Elaylstannaethyl, Sn_4Ae_4, Acetstannaethyl, Sn_4Ae_3, Methstannaethyl, Sn_2Ae_3 und Aethstannaethyl, Sn_4Ae_5. Merkwürdig ist, dass auch diese Körper mit Sauerstoff sehr starke Basen liefern, die mit Säuren die vollkommensten, krystallisirbaren Salze bilden; wie die ammoniakartigen Basen reagiren sie zum Theil intensiv alkalisch, treiben Ammoniak aus seinen Salzen aus u. s. w.; so bildet besonders das Methstannaethyl und Aethstannaethyl mit Sauerstoff sehr kaustische Basen, die dem Aethyloxyd und Methyloxyd homolog zu betrachten sind. Noch kennt man eine solche Metallverbindung, welche von den oben erwähnten beiden Classen verschieden sein dürfte, nämlich das Telluraethyl, welches man *a priori* dem Schwefelaethyl oder Tellurwasserstoff (TeH) homolog betrachten möchte; allein auch dieses bildet im Verein mit 1 At. Sauerstoff eine sehr starke, Curcumaepapier bräunende Base.

Man hat diese Verbindungen von Metallen mit Kohlenwasserstoffen auf verschiedene Weise bereitet; am gewöhnlichsten bringt man die Kalium- oder Natriumverbindung des fraglichen Metalls mit Iodaethyl, Iodmethyl u. dergl. zusammen unter Anwendung einer höhern Temperatur; bei manchen Metallen gelingt die Vereinigung auch durch Einwirkung von Iodaethyl auf das reine Metall und Erhitzen der Mischung in verschlossenen Röhren auf 160 bis 180°. Manche, z. B. das Telluraethyl, lassen sich auch dadurch gewinnen, dass man die Kaliumverbindung des Metalls mit schwefelsaurem Aethyloxyd-Baryt zerlegt.

Diese metallhaltigen zusammengesetzten Radicale bilden sämmtlich dicke, ölige, meist farblose Flüssigkeiten, von widrigem Geruche und sehr scharfem, widrigem Geschmacke; sie sind sämmtlich leicht entzündlich,

ja viele entzünden sich schon bei *gewöhnlicher Temperatur, sobald sie nur* mit der Atmosphaere *in Berührung kommen, wo sie dann immer einen* dichten weissen Rauch in *Folge der Bildung eines Metalloxyds erzeugen.* Chlor, Brom, Iod u. s. w. verbinden sich meist unmittelbar mit diesen Stoffen. Ihre Oxyde bilden sich entweder schon durch allmähliche Oxydation an der Luft oder man stellt sie dar, indem man die Iodverbindung mit Silberoxyd behandelt. Von deren stark alkalischen Eigenschaften und ihrer Fähigkeit schon krystallisirbare Salze zu bilden, ist schon oben gesprochen worden.

Wir müssen hier noch der gepaarten Schwefelsäuren Erwähnung thun, welche die erwähnten Halidbasenradicale zu Paarlingen zu haben scheinen, z. B. Methylunterschwefelsäure = $C_2H_3 . S_2O_5$. Diese Säuren (also = $C_mH_{m+1} . S_2O_5$) sind dicke, schwere, farblose Flüssigkeiten, von unangenehm saurem Geschmack, nicht flüchtig, in Wasser und Alkohol löslich, von stark saurer Reaction, bilden mit allen Basen lösliche und zwar meist krystallisirbare Salze, die bei höherer Temperatur sich zersetzen und neben Schwefelsäure schweflige Säuren liefern. Sie werden gewöhnlich durch Destillation der Rhodanüre der entsprechenden Halidbasen mit concentrirter Salpetersäure dargestellt.

Durch *Einwirkung von negativen Elementen* (sog. Verbrennungsunterhaltern) erleiden die Halidbasen ebenfalls *ganz analoge Umwandlungen.* In Bezug auf die *Einwirkung des Sauerstoffs* ist schon oben erwähnt worden, dass sie unter gewissen Bedingungen in entsprechende Säuren der ersten Gruppe umgewandelt werden, indem sie 2 Aeq. Wasserstoff verlieren und 2 Aeq. Sauerstoff aufnehmen; allein es bilden sich hier eine Menge Zwischenstufen, die nicht bei allen so genau erforscht sind, wie die zwischen Aethyloxydhydrat und Essigsäure (siehe oben Essigsäure).

Auf das Studium der Umwandlungen, welche die *Halidbasen* und ihre Verbindungen *durch Chlor* erleiden, hat man schon seit langer Zeit ununterbrochen die aufopferndste Thätigkeit verwendet, und hat eine fast zahllose Menge neuer Körper entdeckt, aus denen wenigstens soviel hervorgeht, dass sich auch hier die Homologie dieser Halidbasen nicht verläugnet. Die so entstandenen neuen Körper enthalten meist neben Sauerstoff noch Chlor; ihre theoretische Constitution ist aber schwer zu deuten; am leichtesten sind sie jedoch noch zu übersehen (wenn sie auch keineswegs bis jetzt noch darnach zu beurtheilen sind), wenn man Dumas' und

Laurent's metaleptische Ansichten (die überhaupt in neuerer Zeit mehr Geltung erhalten haben) dabei berücksichtigt und sich vorstellt, dass je ein Aeq. Wasserstoff durch ein Aeq. Chlor substituirt werden könne. Es bilden sich dann solche übersichtliche Scalen, wie wir sie weiter unten bei der Zersetzung des Aethyloxyds und Aethylchlorürs durch Chlor anführen werden. Unter diesen Producten finden wir auch die zahlreichsten Beispiele von Isomerie und Polymerie.

Methyloxyd. C_2H_3O.

Einen Körper, welcher dem Radicale dieser Halidbasis entspricht, erhält man durch Einwirkung von Kalium auf Cyanaethyl, oder bei der Zersetzung essigsauren Kalis durch den galvanischen Strom oder durch Zerlegung von Iodaethyl durch metallisches Zink neben andern Producten. Durch Wasser und Kalihydrat gereinigt, bildet das

Methyl, C_2H_3, ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, bei — 18° oder bei einem Drucke von 20 Atmosphaeren noch nicht condensirbar, spec. Gewicht = 1,075, wird nicht von Wasser absorbirt, wohl aber von Alkohol, verbindet sich nicht mit Iod oder Schwefel, bildet mit Chlor Salzsäure und Kohlenstoffsesquichlorid; wird von Antimonchlorid nicht absorbirt.

Das Methyloxyd kommt nur sehr selten praeformirt in der Natur vor und dann als Halid verbunden mit einer organischen Säure, z. B. im Gaultheriaöl als salicylsaures Methyloxyd. Meistens wird es bei der trocknen Destillation verschiedener stickstofffreier Körper, hauptsächlich der Holzfaser, gebildet, und ist auch dann meist mit einer Säure, namentlich *Essigsäure*, verbunden.

Methyloxydhydrat, *Holzgeist*, $C_2H_3O \cdot HO$. Wird Holz unter *langsamem* Erhitzen der trocknen Destillation unterworfen, so bildet sich besonders viel Theer und Holzessig (vergl. „Destillationsproducte des *Holzes*"). Wird die Holzsäure im Grossen noch einmal umdestillirt, und das zuerst Uebergehende besonders aufgefangen, so erhält man eine leichte, *gelb* gefärbte, geistig riechende Flüssigkeit, welche noch etwas Wasser, ein flüchtiges Brandöl, einen gelben Farbstoff und einen eigenthümlichen, *spirituösen* Körper enthält, den man früher *Mesit* nannte, der aber essigsaures Methyloxyd ist; durch Behandlung mit Kalihydrat oder anderen starken Basen wird dieser Körper in Essigsäure und den eigentlichen *Holzgeist* zerlegt.

Der durch Kohle und Kalk vom gelben Farbstoffe und durch Chlorcalcium vom Wasser befreite Holzgeist, *Holzalkohol*, ist farblos, dünnflüssig, von aetherartigem Geruche, von sehr brennendem Geschmacke, spec. Gew. = 0,81796 bei 0°, siedet bei 65,5° und stösst dabei heftig, lässt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischen, ist entzündlich und verbrennt mit bläulicher, wenig leuchtender Flamme; fein vertheiltes Platin wird in seinem Dampf glühend; hierbei bildet sich vorzüglich Ameisensäure. Gleich dem Alkohol löst er insbesondere die an der Luft zerfliesslichen Mineralsalze auf, so wie auch alle in Alkohol löslichen, organischen Substanzen; auch verbindet er sich mit einigen Salzen, z. B. Chlorcalcium, wie gewöhnlicher Alkohol in bestimmten Proportionen; doch unterscheidet er sich von diesem wieder dadurch, dass er mit wasserfreier Baryterde eine krystallinische Verbindung eingeht.

Methyloxyd, C_2H_3O, *Holzaether*, wird aus dem Holzgeiste auf folgende Weise erhalten:

Man erhitzt nämlich 1 Th. reinen wasserfreien Holzgeist mit 4 Th. concentrirter Schwefelsäure, fängt das entwickelte Gas über Quecksilber auf und behandelt es mit Kalihydrat, bis sich sein Volumen nicht mehr vermindert.

Das Methyloxyd ist ein farbloses Gas, welches bei — 16° noch nicht flüssig wird, spec. Gew. 1,617; es riecht aetherartig, wird von Holzgeist, Alkohol und Wasser absorbirt; letzteres nimmt davon einen Aethergeruch und beissenden, pfefferartigen Geschmack an; von concentrirter Schwefelsäure wird es ebenfalls absorbirt, durch Wasser aber wieder ausgetrieben.

Dieser Körper vereinigt sich, wie alle Halidbasen, mit Säuren zu neutralen und sauren Salzen; sein Sauerstoff kann aber auch wie der der Mineralbasen durch andre Verbrennungsunterhalter vertreten werden, so dass diese Verbindungen den sogenannten Haloïdsalzen der Mineralchemie entsprechen.

Neutrale Methyloxydsalze. Die meisten derselben werden dargestellt, indem Holzgeist mit Schwefelsäure und der betreffenden Säure erwärmt wird.

Salpetersaures Methyloxyd, $C_2H_3O \cdot NO_5$; wird Salpetersäure auf Holzgeist angewendet, so wird letzterer grösstentheils in Ameisensäure umgewandelt; werden aber in eine Retorte 2 Th. zerriebener Salpeter und ein Gemisch von 2 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Holzgeist eingetragen, so erhitzt sich das Gemisch und das Halid destillirt ohne äussere Anwendung

von Wärme in die Vorlage über; durch Rectification ist das Destillat noch zu reinigen. Farblose, schwach aetherartig riechende Flüssigkeit, spec. Gew. = 1,182 (bei 22°), siedet bei 66° (spec. Gew. des Gases = 2,64); wird der Dampf entzündet oder bis 150° erhitzt, so verbrennt er mit heftiger Explosion, in Wasser wenig, leicht in Holz- und Weingeist löslich, ohne Reaction auf Lakmus.

Salpetrigsaures Methyloxyd, $C_2H_3O \cdot NO_3$, wird durch Vermischen von Holzalkohol, salpetrigsaurem Kali und Schwefelsäure erhalten, ist dem salpetrigsaurem Aethyloxyd in seinen physischen Eigenschaften sehr ähnlich.

Unterchlorigsaures Methyloxyd: angenehm riechende Flüssigkeit, die schon bei 60° sich zersetzt.

Urethylan, *carbaminsaures Methyloxyd*, $C_4H_5NO_4$, entsteht neben Salmiak, wenn gasiges Chlorcyan in Holzgeist geleitet wird ($C_2NCl + C_2H_4O_2 + 2\,HO = C_4H_5NO_4 + HCl$). Aus dem Destillate setzt sich nach einigen Tagen der fragliche Körper in rhombischen, luftbeständigen Tafeln ab, welche bei 55° schmelzen und bei 52° erstarren, bei 177° geräth dieser Stoff ins Sieden; Dampfdichte 2,62, leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, noch weniger in Aether; durch mässig concentrirte Schwefelsäure zerfällt der Körper in Kohlensäure, Holzgeist und schwefelsaures Ammoniak ($C_4H_5NO_4 + 3\,HO + SO_3 = H_4NO \cdot SO_3 + C_2H_4O_2 + 2\,CO_2$).

Schwefelsaures Methyloxyd, $C_2H_3O \cdot SO_3$; entsteht, wenn 1 Th. Holzgeist mit 9 Th. concentrirter Schwefelsäure destillirt wird, ölige Flüssigkeit von Knoblauchgeruch, spec. Gew. bei 22° = 1,324, siedet bei 188° (spec. Gew. des Gases = 4,565) wird durch Wasser in Holzgeist und saures schwefelsaures Methyloxyd zersetzt.

Cyansaures Methyloxyd, $C_2H_3O \cdot C_2NO$, wird durch Destillation von cyansaurem Kali mit schwefelsaurem Methyloxydkali neben cyansaurem Methyloxyd gebildet, von welchem es durch fractionirte Destillation getrennt wird; farblose, zu Thränen reizende Flüssigkeit, giebt mit Wasser unter Verlust von Kohlensäure *Methylcyamethan* $C_6H_8N_2O_2$; mit Ammoniak aber einen anderen Körper = $C_4H_6N_2O_2$; beide Stoffe sind krystallisirbar.

Cyanursaures Methyloxyd, $3\,(C_2H_3O) + C_6N_3O_3$(?), farblose Krystallnadeln, in Wasser, Alkohol und Aether löslich; schmelzbar bei 140°, sublimirbar bei 295°, spec. Gewicht des Gases = 5,98.

Ameisensaures Methyloxyd, $C_2H_3O \cdot C_2HO_3$, durch Destillation von schwefelsaurem Methyloxyd und ameisensaurem Kali erhalten; farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit; spec. Gewicht des Gases = 2,084 siedet bei 33,4° (polymer dem Hydrat der Essigsäure).

Essigsaures Methyloxyd, $C_2H_3O \cdot C_4H_3O_3$, *Mesit*, wird aus dem rohen von der Holzsäure abdestillirten Holzspiritus durch Behandlung mit feingepulvertem Kalkhydrat gewonnen; durch dieses wird das gelbe Brandharz entfernt; die durch Alaun entfärbte Flüssigkeit wird destillirt, durch Kohle filtrirt und durch Chlorcalcium von Wasser und Methyloxydhydrat befreit. Es ist ein dünnflüssiges, farbloses, aetherartig riechendes Liquidum, von brennendem Geschmack, spec. Gew. bei 0° = 0,95620, bleibt bei — 34° noch flüssig, siedet bei 56,3° unter heftigem Stossen (spec.

Gew. des Gases = 2,563) löst sich in Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse auf, enthält fast immer etwas freie Säure.

Baldriansaures Methyloxyd, C_2H_3O . $C_{10}H_9O_3$, farbloses Liquidum, spec. Gew. bei 0° = 0,901525, siedet unter 760mm Luftdruck bei 116,2°.

Capronsaures Methyloxyd, C_2H_3O . $C_{12}H_{11}O_3$, farbloses, aromatisches Liquidum, spec. Gew. 0,8977 bei 18°; spec. Gew. des Gases = 6,006.

Caprylsaures Methyloxyd, C_2H_3O . $C_{16}H_{15}O_3$, farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, spec. Gew. = 0,88 bei 18°; spec. Gew. des Gases = 5,45.

Oxalsaures Methyloxyd, C_2H_3O . C_2O_3, farblose, rhomboïdale Tafeln, die bei 51° schmelzen und bei 161° sieden; wird schon beim Erhitzen mit Wasser in Oxalsäure und Holzgeist zersetzt.

Citronsaures Methyloxyd, 3 C_2H_3O + $C_{12}H_5O_{11}$, krystallinisch.

Benzoësaures Methyloxyd, C_2H_3O . $C_{14}H_5O_3$, farbloses, aromatisches Liquidum, spec. Gew. 1,1 bei 17°, siedet bei 198,5°; spec. Gew. des Gases = 4,717; in Wasser unlöslich.

Salicylsaures Methyloxyd, C_2H_3O . $C_{14}H_5O_5$, findet sich praeformirt in dem Oel der *Gaultheria procumbens* (*Oil of Wintergreen*) neben einem flüchtigern Oele, von dem es durch fractionirte Destillation getrennt wird; auch bildet sich dasselbe Oel durch Destillation der *Betula lenta* mit Wasser; es kann aber auch künstlich aus Holzgeist, Salicylsäure und Schwefelsäure dargestellt werden. Es bildet eine farblose Flüssigkeit von starkem angenehmem Geruche, spec. Gew. bei + 10° = 1,18, siedet bei 222°, spec. Gew. des Gases = 5,42; in Wasser wenig, leicht in Alkohol und Aether löslich. Die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenoxydsalzen besonders bei Zusatz von Aether violett.

Merkwürdig ist, dass dieses Halidsalz, gleich dem salicylsauren Aethyloxyd und phosphorsauren Aethyloxyd, zugleich die Eigenschaften einer Säure besitzt, wobei dann das Methyloxyd sich vollkommen als Paarling verhält; da es mit Basen vollkommen neutrale Salze bildet, so hat man es auch unpassender Weise Gaultheriasäure genannt; es giebt nämlich mit Baryt, Kali, Natron lösliche, krystallisirbare Salze, mit andern Basen unlösliche Salze, aus denen es sich durch Säuren wieder unverändert abscheiden lässt. Merkwürdig ist, dass dieses Oel gleiche Zusammensetzung mit der Anis- oder Draconsäure, sowie auch mit der Mandelsäure hat (= $C_{16}H_8O_6$). Mit kalter Kalilauge giebt es, wie erwähnt, gaultheriasaures Kali; mit Kalilauge gekocht zerfällt es in *Salicylsäure* und *Holzgeist;* durch Erhitzen mit überschüssigem Aetzbaryt oder wasserfreien Alkalien giebt es, gleich der Anis- oder Draconsäure *Anisol.* Mit Ammoniak giebt die Gaultheriasäure kein Salz, bei längerer Einwirkung von Ammoniak entsteht jedoch eine der Anthranilsäure isomere Substanz *Salicylamid* ($C_{16}H_8O_6$ + H_3N = $C_2H_4O_2$ [Holzgeist] + $C_{14}H_5O_4$. H_2N). Mit Chlor und Brom bildet es Verbindungen folgender Zusammensetzung: $C_{16}H_6Cl_2O_6$ und $C_{16}H_6Br_2O_6$. Mit Salpetersäure bildet es keine Draconsalpetersäure, sondern *indigsaures Methyloxyd,* C_2H_3O + $C_{14}H_4NO_9$; mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure lässt sich aber eine wohl charakterisirte Säure darstellen, die *Binitrogaultheriasäure,* $C_{16}H_5(NO_4)_2O_5$. HO.

Zimmtsaures Methyloxyd, C_2H_3O . $C_{18}H_7O_3$, ölähnliches, farbloses, aromatisches Liquidum, spec. Gew. + 1,106, siedet bei 241°.

Anissaures Methyloxyd, C_2H_3O . $C_{16}H_7O_3$, krystallisirt in weissen Schuppen, von schwachem Anisgeruch, brennendem Geschmack, schmilzt bei 47°, wird durch Alkalien zersetzt.

Talgsaures Methyloxyd, ($2\ C_2H_3O + C_{68}H_{66}O_5$?) halbdurchsichtig, krystallinisch, schmilzt bei 85°.

Margarinsaures Methyloxyd, fest, krystallinisch.

Oelsaures Methyloxyd, ölartig; spec. Gew. bei 18° = 0,879.

Elaïdinsaures Methyloxyd, C_2H_3O . $C_{36}H_{33}O_3$, aus dem ölsauren durch salpetersaures Quecksilberoxydul erhalten, flüssig, spec. Gew. bei 18° = 0,872.

Schleimsaures Methyloxyd, C_2H_3O . $C_6H_4O_7$, flache sechsseitige Prismen mit rhombischer Basis, in siedendem Wasser leicht löslich, schwer in Alkohol, schmilzt nicht in der Wärme und zersetzt sich bei 163°.

Lecanorsaures Methyloxyd bildet seidenglänzende Nadeln, ziemlich löslich in Wasser, schmilzt unter 100°; vereinigt sich mit Basen, wie das salicylsaure Methyloxyd.

Korksaures Methyloxyd, C_2H_3O, $C_8H_6O_3$; farblose Flüssigkeit, von eigenthümlichem Geruch und schwach ranzigem Geschmack; spec. Gew. bei 18° = 1,014.

Oxaminsaures Methyloxyd, *Oxamethylan*, $C_2H_3O + C_2O_3 . H_2N . C_2O_2$, früher *oxalsaures Methyloxyd-Oxamid* genannt, entsteht aus oxalsaurem Methyloxyd durch Ammoniak, krystallisirt in Würfeln mit perlmutterglänzenden Flächen.

Methylharnstoff, $C_4H_6N_2O_2 = C_2(H_3 . C_2H_3)N_2O_2$, aus schwefelsaurem Methylamin und cyansaurem Kali dargestellte vierseitige Prismen, sehr zerfliesslich, giebt mit Salpetersäure eine schwer lösliche Verbindung.

Bimethylharnstoff, $C_6H_8N_2O_2 = C_2(H_2 . 2\ C_2H_3)N_2O_2$, leicht krystallisirbar, bei 97° schmelzbar, luftbeständig, in Wasser und Alkohol löslich, unzersetzt flüchtig, zerfällt durch Kali in Kohlensäure und Methylamin, bildet übrigens auch mit Salpetersäure eine krystallisirbare Verbindung.

Saure Methyloxydsalze.

Saures kohlensaures Methyloxyd ist im isolirten Zustande eben so wenig wie das neutrale bekannt, allein man hat kohlensaures Methyloxydkali, $KO . CO_2 + C_2H_3O . CO_2$, dargestellt: dasselbe wird erhalten, wenn geschmolzenes Kalihydrat in Holzgeist gelöst und in die Lösung Kohlensäure geleitet wird; fester, weisser Körper.

Saures schwefelsaures Methyloxyd, $C_2H_3O . SO_3 + HO . SO_3$, entsteht durch Vermischen von 1 Th. Holzgeist mit 2 Th. concentrirter Schwefelsäure, Reinigung durch kohlensauren Baryt u. s. w. Es bildet farblose Prismen, von saurem Geschmack, zersetzt sich im Vacuo unter Entwicklung von schwefliger Säure, leicht löslich in Wasser weniger in Alkohol, röthet Lakmus, bildet mit allen Mineralbasen lösliche und grossentheils krystallisirbare Salze.

Saures weinsaures Methyloxyd, $C_2H_3O . C_4H_2O_5 + HO . C_4H_2O_5$, durch Kochen von Weinsäure mit Holzgeist erhalten; farb- und geruchlose Prismen, von saurem Geschmack, entzündlich, in Wasser und Alkohol löslich, wenig in Aether; zersetzt sich bei der trocknen Destillation, löst Zink, Eisen und Zinn unter Wasserstoffentwicklung auf, bildet mit Basen leicht lösliche Doppelsalze.

Saures traubensaures Methyloxyd, $C_2H_3O \,.\, C_4H_2O_5 + 2\,HO + C_4H_2O_5$, krystallisirt in rechtwinkligen Prismen und bildet mit Mineralbasen lösliche Doppelsalze.

Verbindungen des Methyls mit negativen Elementen.

Methylchlorür, C_2H_3Cl, durch Destillation von Holzgeist, Kochsalz und Schwefelsäure erhalten, ist gasförmig, bei 18° condensirbar, farblos, von aetherartigem Geruch, spec. Gewicht = 1,731, entzündlich, mit grün gesäumter Flamme verbrennend, löst sich etwas in Wasser, zersetzt Silbersalze nicht.

Methylbromür, C_2H_3Br, farblose Flüssigkeit von lauchartigem Aethergeruch, spec. Gew. = 1,66443, bleibt bei — 35,5 noch flüssig, siedet bei + 13°.

Methyliodür, C_2H_3I, farblose Flüssigkeit, selbst noch bei — 35°, siedet bei 43,8°, reizt die Augen sehr stark.

Methylfluorür, C_2H_3Fl, Gas von angenehmem Aethergeruch, spec. Gew. 1,186, entzündlich, verbrennt mit blauer Flamme.

Methylcyanür, $C_2H_3 \,.\, C_2N$, aus schwefelsaurem Methyloxyd und Cyankalium; tropfbarflüssig.

Methylrhodanür, $C_2H_3 \,.\, C_2NS_2$, farblose Flüssigkeit von betäubendem Geruche, spec. Gew. bei 16° = 1,115, siedet bei 133°; spec. Gew. des Gases = 2,55.

Einfach Schwefelmethyl, C_2H_3S, ölartig, knoblauchähnlich stinkende Flüssigkeit, schwerer als Wasser.

Zweifach Schwefelmethyl, $C_2H_3S_2$, farbloses, stark lichtbrechendes Liquidum, nach Knoblauch stinkend; spec. Gew. bei 18° = 1,046, Siedepunkt bei 117°; spec. Gew. des Gases = 3,287.

Dreifach Schwefelmethyl, $C_2H_3S_3$, gelbliches Oel.

Schwefelwasserstoff-Schwefelmethyl, $C_2H_3S \,.\, HS$, durch Erhitzen von Kaliumsulphhydrat und schwefelsaurem Methyloxyd erhalten; farblose lauchartig riechende Flüssigkeit, siedet bei 21°, mit Quecksilberoxyd bildet es Wasser und *Schwefelmethyl-Schwefelquecksilber*, ein farbloses, in Alkohol lösliches, krystallisirbares Salz.

Schwefelkohlenstoffmethyl, *Methylsulphocarbonat*, $C_2H_3 \,.\, CS_2$, durch Destilliren von Kaliumsulphocarbonat mit schwefelsaurem Methyloxydkalk; gelbes, durchdringend riechendes Liquidum; spec. Gew. bei 18° = 1,159, siedet bei 204,5°, spec. Gew. des Gases = 4,652.

Methyloxysulphocarbonat, $C_2H_3O \,.\, CO_2 + 2\,(C_2H_3S \,.\, CS_2)$ gelbliches Liquidum von aromatisch unangenehmem Geruche und süsslichem Geschmacke, spec. Gewicht bei 15° = 1,143, siedet bei 171° (oder 154°?) spec. Gewicht des Gases = 4,266.

Methylunterschwefelsäure, *Sulphmethylsäure*, $C_2H_3S_2O_5$, entsteht bei der Behandlung von Methylrhodanür oder Doppeltschwefelmethyl mit Salpetersäure, ist geruchlos und verträgt eine hohe Temperatur ohne Zersetzung, ihre Kali-, Baryt-, Bleioxyd- und Kupferoxydsalze sind krystallisirbar, leicht in Wasser löslich.

Zinkmethyl, $C_2H_3Zn \,.\, HO$; wird Iodaethyl mit Zink behandelt und der krystallinische Rückstand mit Wasser befeuchtet, so zersetzt sich dieser unter glänzender Lichtentwicklung; wird der Rückstand im sauerstofffreien Raume

destillirt, so erhält man das Zinkmethyl. Dieses ist eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem und widrigem Geruche, wirkt eingeathmet äusserst giftig, entzündet sich an der Luft von selbst und verbrennt mit glänzender, grünlichblauer Flamme, zersetzt Wasser, gleich Kalium, unter heftiger Licht- und Wärmeentwicklung.

Methylarsen, *Kakodyl,* C_4H_6As; werden essigsaure Alkalien oder alkalische Erden der trocknen Destillation unterworfen, so bleibt im Rückstande ein kohlensaures Salz, in der Vorlage erhält man aber das Aceton ($BaO . C_4H_3O_3 = BaO . CO_2 + C_3H_3O$), welches meist mit einem durch die eigne Zersetzung desselben in hoher Temperatur gebildeten, aetherartigem Stoffe (Dumasin oder Mesitaether) verunreinigt ist. Siehe unter: *Oenyloxyd.*

Cadet hatte gefunden, dass, wenn man essigsaures Kali mit arseniger Säure destillirt, eine Flüssigkeit übergeht, welche an freier Luft sich von selbst entzündet. Erhitzt man nämlich ein Gemenge von gleichen Theilen essigsauren Kalis und arseniger Säure in einer Retorte bis zum Rothglühen und fängt die Destillationsproducte in einer stark abgekühlten Vorlage auf, so erhält man ausser Kohlensäure und metallischem Arsen zwei Flüssigkeiten, von welchen die obere vorzüglich Aceton, Wasser und Essigsäure enthält, die untere aber eine eigenthümliche arsenhaltige Substanz, das Alkarsin oder Kakodyloxyd; letztres wird über Kalihydrat, Aetzbaryt oder Kalk in einer sauerstofffreien Atmosphaere rectificirt.

Das Kakodyloxyd, *Alkarsin,* C_4H_6AsO (gebildet aus 2 At. Essigsäure und 1 At. arseniger Säure $= C_8H_6O_6 + AsO_3 = C_4O_8 + C_4H_6AsO$), ist eine farblose, aetherartige Flüssigkeit, von starkem Lichtbrechungsvermögen, von höchst widrigem Geruch, ähnlich dem Arsenwasserstoff; es reizt die Augen zu Thränen, bewirkt auf der Haut heftiges Jucken; spec. Gew. $= 1{,}462$, erstarrt bei — 23° zu seidenglänzenden Schuppen, siedet ungefähr bei 150°, und ist in einer sauerstofffreien Atmosphaere unzersetzt destillirbar; bei 200° zersetzt es sich unter Abscheidung von Arsen; von Wasser wird es wenig gelöst, von Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse; an der Luft raucht es, erhitzt und entzündet sich und verbrennt mit blasser Flamme zu Kohlensäure, Wasser und arseniger Säure.

Lässt man Kakodyloxyd in einem offnen Gefässe unter Wasser stehen, so wandelt es sich allmählich in eine neue arsenhaltige Substanz, die Kakodylsäure, um. In Chlor- und Bromgas entzündet sich das Kakodyloxyd; Iod, Schwefel und Phosphor werden davon gelöst; mit rauchender Salpetersäure zusammengebracht, explodirt es unter Feuererscheinung; mit concentrirter Schwefelsäure bildet es eine krystallinische Verbindung; in Alkalien so wie in verdünnter Salpetersäure ist es löslich; Quecksilberoxyd- und Oxydulsalze werden davon reducirt.

Kakodylsaures Kakodyloxyd, $C_3H_6AsO_2$, ist ein zähes in Wasser lösliches Liquidum, welches sich bei der Oxydation des Kalkodyloxydes an der Luft mit bildet.

Kakodylsäure, *Alkargen,* $C_4H_6AsO_3 + HO$. Lässt man zu Alkarsin atmosphaerische Luft nur langsam treten, so bildet sich Alkargen, arsenige Säure und ein aetherischer, in Wasser löslicher Körper von höchst unangenehmem Geruche, das *Hydrarsin.* Durch Auflösen der fast ganz erstarrten Masse in Wasser entfernt man den grössten Theil der arsenigen Säure, die Lösung wird abgedampft, und zur Entfernung des Hydrarsins zwischen Löschpapier ausgepresst, dann in Alkohol gelöst und wieder zur Krystallisation abgedampft.

Die Kakodylsäure krystallisirt in farblosen, glasglänzenden, durchsichtigen, geschobenen vierseitigen Prismen, ist geruch- und geschmacklos, schmilzt bei 200° ,und zersetzt sich bei 230°; zerfliesst in feuchter Luft, löst sich in Wasser und Alkohol in jedem Verhältnisse, nicht aber in Aether. Mit Alkalien und alkalischen Erden verbindet sich das Alkargen zu gummiartigen, nicht krystallisirbaren Massen; Kupfer- und Eisenoxydhydrat werden davon aufgelöst;

von Schwefelsäure wird es unzersetzt aufgelöst, von Salpetersäure und Königswasser nur schwierig zerstört; durch Behandlung mit Zinnchlorür oder phosphoriger Säure wird es wieder in Kakodyloxyd verwandelt, durch Schwefelwasserstoff in Schwefelkakodyl.

Destillirt man Kakodyloxyd mit Salzsäure, so erhält man das Chlorkakodyl, C_4H_6AsCl, ein dünnflüssiges Liquidum, von widrigem Geruch, welches schwerer als Wasser ist, bei 109° siedet, an der Luft erhitzt sich entzündet. Dargestellt werden kann auch, den Oxydations- und Schweflungsstufen analog, $C_4H_6AsCl_2$ und $C_4H_6AsCl_3$.

Durch Zersetzung des Chlorkakodyls mit Schwefelbarium oder der Kakodylsäure mit Schwefelwasserstoff erhält man das Schwefelkakodyl, C_4H_6AsS, eine klare, übel riechende Flüssigkeit. Man kennt auch Verbindungen, analog den Oxydationsstufen, mit 2 und mit 3 At. Schwefel.

Brom-, Iod-, Fluor- und Cyankakodyl erhält man durch Destillation des Kakodyloxyds mit den respectiven Wasserstoffsäuren.

Stibmethylium, $C_8H_{12}Sb$ oder Me_4Sb, aus Antimonkalium und Iodmethyl dargestellt, farblose, schwere Flüssigkeit, von eigenthümlichem Geruche, unlöslich in Wasser, schwer in Weingeist, leicht in Aether; an der Luft entwickelt es weisse Dämpfe, entzündet sich und verbrennt mit weisser Flamme.

Stibmethyliumoxyd, $(Me_4Sb)O$, entsteht aus Iodstibmethylium und frisch gefälltem Silberoxyd, die vom Iodsilber abfiltrirte Flüssigkeit scheidet es im Vacuo als krystallinische Masse ab, macht die Haut schlüpfrig, wie Kalihydrat, ist sehr ätzend, leicht löslich in Wasser und Weingeist, nicht in Aether; bei vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung sublimirbar, bei schnellem Erhitzen entzündet es sich unter Abscheidung von metallischem Antimon; die wässrige Lösung schmeckt und riecht laugenhaft, bläut rothes Lakmus momentan; diese Basis treibt Ammoniak, Zinkoxyd, Kupferoxyd, Kalk, Bleioxyd und andre Metalloxyde aus ihren Verbindungen mit Säuren aus; giebt mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag. Mit Säuren bildet es neutrale und saure Salze, welche den Kalisalzen isomorph sind.

Saures schwefelsaures Stibmethyliumoxyd, $(Me_4Sb)O \cdot HO + 2SO_3$, aus der Iodverbindung und schwefelsaurem Silberoxyd erhalten, krystallisirt in quadratischen Tafeln mit abgestumpften Ecken, scharf sauer, hinterher bitter schmeckend, in Wasser und Weingeist löslich. Das neutrale *salpetersaure* Salz krystallisirt in Nadeln, schmeckt herb und bitter, verpufft beim Erhitzen; das doppeltkohlensaure Salz krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln, schmeckt alkalisch bitter.

Iodstibmethylium, Me_4SbI, bildet sich, wenn Stibmethyl mit Iodmethyl in Berührung kommt, krystallisirt in sechsseitigen Tafeln, leicht löslich in Wasser und Weingeist, schwerer in Aether, schmeckt salzig, hinterher bitter; wird die Lösung mit Quecksilberchlorid versetzt, so bildet sich Chlorstibmethylium, Me_4SbCl, weisse Krystalle, von bitterm Geschmack, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether

Formal, *Formacethylol*, $C_8H_{10}O_6$, bildet sich durch Behandlung des Holzgeistes mit Braunstein und Schwefelsäure; farblose Flüssigkeit von durchdringendem Geruche, siedet bei 38°, spec. Gewicht des Gases = 2,408, mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar; theoretisch ist man über seine Constitution noch nicht im Reinen; man kann es als eine Verbindung von 3 At. Methyloxyd mit 1 At. Ameisensäure $= C_6H_9O_3 + C_2HO_3 = C_8H_{10}O_6$ ansehen.

Durch Chlor erleidet der Holzgeist mancherlei Zersetzungen, die noch nicht genau erforscht sind; unter andern wurde eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_6H_2Cl_3O_2$ gefunden.

Aethyloxyd. C_4H_5O.

Wird Iodaethyl mit Zink behandelt oder neben Quecksilber dem Sonnenlichte ausgesetzt, so bildet sich (neben Iodzink, Methyl und Elaylgas) ein Körper, welcher die Constitution des Radicals dieser Halidbasis besitzt.

Das Aethyl, C_4H_5, ist ein farb- und geruchloses Gas, spec. Gewicht = 2,00394, wird bei — 18° noch nicht flüssig, wohl aber bei + 3° und einem Drucke von 2¼ Atmosphaeren, wird von Wasser nicht absorbirt, wohl aber von Alkohol, es verbindet sich nicht mit Iod oder Schwefel; Chlor wirkt im Dunkeln nicht darauf ein; von Antimonchlorid wird es nicht absorbirt.

Das Aethyloxyd kommt im Pflanzen- oder Thierreiche wohl nirgends praeformirt vor, es bildet sich aber sehr häufig bei der Gährung zuckerhaltiger Flüssigkeiten, in denen er dann meist mit Wasser, in geringerer Menge auch mit gewissen Säuren verbunden, gefunden wird.

Aethyloxydhydrat, *Weingeist*, *Alkohol*, $C_4H_5O . HO$; man gewinnt dasselbe meist aus dem gewöhnlichen, von einer gegohrnen Malzinfusion abdestillirten Branntwein; dieser besteht seinem grössten Theile nach aus Wasser und Alkohol; oft enthält er etwas Essigsäure nnd besonders sogenanntes Fuselöl.

Destillirt man den Branntwein, so geht zuerst wegen der grössern Flüchtigkeit des Alkohols eine Flüssigkeit über, die 75 bis 80% davon enthält; das spätere Destillat enthält 60 bis 70%, dann geht immer schwächerer Weingeist über und endlich Wasser.

Durch wiederholte Destillation kann der Weingeist nur bis auf 85 bis 90% Alkoholgehalt concentrirt werden. Durch Schütteln und Destilliren über Gyps, verwittertem Glaubersalz oder kohlensaurem Kali können ihm dann nur noch 4 bis 5% Wasser entzogen werden; ganz wasserfrei wird er nur durch Behandlung mit geglühtem Chlorcalcium erhalten.

Vom Fuselöl befreit man ihn am besten im Grossen durch blosse Digestion mit frisch geglühter, grob zerschlagener Holzkohle, im Kleinen durch Destillation über Aetzkali.

Der absolute (d. h. wasserfreie) Alkohol ist farblos, dünnflüssig, von angenehmem Geruch und brennend scharfem Geschmack, spec. Gew. bei 0° = 0,8095; er ist noch bei keiner Temperatur zum Gefrieren gebracht worden, kocht bei 78,4° unter 760mm Luftdruck, verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht und zieht aus der Luft Wasser an; mit Wasser gemengt verdichtet er sich und entbindet Wärme; mit Wasser lässt er sich in jedem Verhältnisse mischen.

Der Branntwein enthält nicht über 50% Alkohol; Weingeist (*Spiritus vini rectificatus*) enthält 60%, höchst rectificirter Weingeist (*Spiritus vini rectificatissimus*) 80—85%, alkoholisirter 90—95%.

Entzündet verbrennt der Alkohol mit blauweisser, wenig leuchtender Flamme zu Kohlensäure und Wasser.

Leitet man Alkohol mit Luft durch schwach glühende Röhren oder bringt man seinen Dampf in Berührung mit erhitztem Platindraht oder mit kaltem Platinschwamm oder Platinmohr, so wird er in Kohlensäure, Essigsäure, Aldehydsäure und Wasser verwandelt; verdünnter Weingeist liefert in der Glühlampe Aldehyd, Acetal, Essigsäure und Essigaether. Wird der Alkohol durch stark glühende Glasröhren geleitet, so liefert er Aldehyd, Kohlenwasserstoffarten (HC und H_2C) und Wasser.

Mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, liefert der Weingeist ölbildendes Gas, mit etwas verdünnter Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure oder Fluorkiesel das wasserfreie Aethyloxyd; mit den meisten andern nicht allzu schwachen Säuren vereinigt er sich unter Verlust des Hydratwassers zu Aethyloxydsalzen.

Körper, welche leicht Sauerstoff abgeben, verwandeln ihn meist in Aldehyd und Essigsäure; ätzende Alkalien löst er auf, färbt sich aber allmählich damit rothbraun.

Er löst alle an der Luft zerfliesslichen Salze, ausser kohlensaurem Kali, auf, und die meisten Chloride; von den organischen Körpern dient er den meisten Säuren, Alkaloïden, Zuckerarten, Harzen, aetherischen Oelen und Fetten (im Kochen) als Lösungsmittel; mit einigen Salzen, z. B. salpetersaurem Kalk, salpetersaurer Talkerde, Manganchlorür, Zinnchlorür und Chlorcalcium, geht er, wie das Wasser, Verbindungen in bestimmten Proportionen ein (*Alkoholate*), deren Existenz jedoch noch von manchen Seiten bezweifelt wird, da der Alkohol zum Theil wenigstens nur mechanisch als Mutterlauge in die Krystalle der fraglichen Alkoholate eingeschlossen zu sein scheint.

Aethyloxyd, *Aether*, C_4H_5O, AeO. Dieser Körper *bildet* sich bei Behandlung des Alkohols mit mässig concentrirter Schwefelsäure, mit Phosphorsäure, Arsensäure, Fluorbor, Chlorzink, Chlorzinn und einigen anderen Chloriden.

Er wird am vortheilhaftesten *dargestellt* wenn man 5 Th. Alkohol (90%) mit 9 Th. Schwefelsäure (von 1,85 spec. Gewicht) mischt und destillirt, und dann von Neuem immer wieder Alkohol zufliessen lässt, so dass

sich der Kochpunkt immer ungefähr bei 140° erhält, bis 31 Th. Alkohol im Ganzen zersetzt worden sind. Man reinigt den so erhaltenen Aether von Alkohol und von schwefliger Säure durch Schütteln mit Wasser und Destilliren mit etwas Kalkhydrat oder in Alkohol gelöstem Aetzkali; entwässert wird der Aether durch Rectification über Chlorcalcium oder gebranntem Kalk.

Reiner Aether ist farblos, dünnflüssig, spec. Gew. bei + 0° = 0,73658, bricht das Licht stark, leitet Elektricität nicht, bei — 31° schiesst er in weissen, glänzenden Blättern an und erstarrt bei — 44° vollkommen, bei + 34,9° (und 760mm Barom.) siedet er; er ist von durchdringendem, nicht unangenehmem Geruch, schmeckt süsslich kühlend. Der Aether lässt sich leicht entzünden und verbrennt mit leuchtender rusender Flamme; sein Dampf, mit Luft gemengt und entzündet, explodirt heftig.

Aether löst 1/36 seines Gewichts Wasser auf; 10 Th. Wasser lösen 1 Th. Aether; mit Alkohol und flüchtigen Oelen lässt er sich in jedem Verhältnisse mischen; der Aether ist ein gutes Lösungsmittel für Brom, Iod, Schwefel, Phosphor, viele Chloride (vorzüglich schwerer Metalle), ein einziges Sauerstoffsalz (das salpetersaure Uranoxyd), für Fette, flüchtige und fette Oele, mehrere Pflanzenbasen und viele Harze, Caoutschouk u. s. w.

An der Luft, vorzüglich beim Erwärmen, zieht der Aether Sauerstoff an und verwandelt sich in Wasser und Essigsäure ($C_4H_5O + 4\ O = 2\ HO + C_4H_3O_3$). Deshalb reagirt der Aether oft sauer. Kommen Aetherdämpfe in Berührung mit Platinschwamm oder glühendem Platindraht, so bildet sich, wie beim Alkohol, Essigsäure, Ameisensäure und acetylige Säure. (S. unter Essigsäure).

Werden Aetherdämpfe durch ein mässig glühendes Glasrohr geleitet, so entstehen Aldehyd, Wasser, ölbildendes Gas, Sumpfluft und ein von Schwefelsäure absorbirbarer Kohlenwasserstoff; leitet man dagegen die Aetherdämpfe durch eine weissglühende Porcellanröhre, so bilden sich neben Abscheidung von etwas Kohle Sumpfluft, Kohlenoxydgas, wenig Kohlensäure und ölbildendes Gas und ein brauner, theils blättriger, theils theerartiger Körper.

Vom Chlorgas wird der Aether unter Säurebildung und Abscheidung von Kohle zersetzt. Mit wasserfreier Schwefelsäure giebt der Aether verschiedene Zersetzungsproducte, in der Kälte Aetherschwefelsäure, Aethionsäure, Althionsäure, schweres Weinöl, Aetherol, in der Wärme schweres und leichtes Weinöl, Essigsäure, Ameisensäure, Kohlenoxyd, schweflige

Säure und ölbildendes Gas. Mit Salpetersäure digerirt liefert der Aether Aldehyd, Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure und Kohlensäure.

Nimmt der Aether 2 At. Sauerstoff auf, so bilden sich 1 At. Aldehyd und 2 At. Wasser ($C_4H_5O + 2\,O = C_4H_3O + 2\,HO$); nimmt er 4 At. Sauerstoff auf, so entstehen 1 At. Essigsäure und 2 At. Wasser ($C_4H_5O + 4\,O = C_4H_3O_3 + 2\,HO$); beim Hinzutreten von 8 At. Sauerstoff erzeugen sich 2 At. Ameisensäure und 3 At. Wasser ($C_4H_5O + 8\,O = 2\,C_2HO_3 + 3\,HO$); treten 10 At. Sauerstoff zum Aether, so werden 2 At. Oxalsäure und 5 At. Wasser gebildet ($C_4H_5O + 10\,O = C_4O_6 + H_5O_5$); vereinigen sich endlich 12 At. Sauerstoff mit 1 At. Aether, so erhält man 4 At. Kohlensäure und 5 At. Wasser ($C_4H_5O + 12\,O = C_4O_8 + H_5O_5$).

Aetzende Alkalien wirken auf den Aether nur bei Zutritt der Luft zersetzend ein; es scheint sich dann Essigsäure, Ameisensäure und braunes Aldehydharz zu bilden. Leicht oxydirbare, schwere Metalle bilden mit Aether an der Luft allmählich essigsaure Salze.

Die Radicale der Alkalien oxydiren sich im Aether unter Wasserstoffentwicklung; nebenbei bilden sich gasige und flüssige Kohlenwasserstoffverbindungen.

Das Aethyloxyd verhält sich gegen Säuren vollkommen wie ein anorganisches, basisches Oxyd; mit Wasserstoffsäuren bildet es Wasser und Verbindungen des Aethyls mit dem negativen Elemente der Wasserstoffsäure; mit Sauerstoffsäuren verbindet es sich dagegen zu neutralen und sauren Salzen.

Die neutralen Aethyloxydsalze, *Naphthen*, *zusammengesetzte Aetherarten*, sind meist tropfbarflüssig, einige krystallisirbar, mehr oder weniger flüchtig, von starkem, aetherähnlichem Geruche und brennendem Geschmacke, wenig löslich in Wasser, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar; sie sind meist ohne Reaction auf Pflanzenfarben, erlangen aber grösstentheils sehr bald an der Luft saure Reaction durch Freiwerden der in ihnen enthaltenen Säure und Bildung von Alkohol; durch doppelte Wahlverwandtschaft und selbst durch ätzende Alkalien sind diese Salze nur schwer zu zerlegen; bei Einwirkung der letztern vereinigt sich das frei werdende Aethyloxyd *in statu nascenti* mit Wasser zu Alkohol.

Kohlensaures Aethyloxyd, *Kohlensäureaether*, $AeO \cdot CO_2$, wird bereitet, wenn man in sauerkleesaures Aethyloxyd so lange Kalium oder Natrium einträgt, als noch Gasentwicklung stattfindet; dem so gebildeten dunkelrothen Brei setzt man Wasser zu und erhält beim Destilliren auf der Oberfläche des Destillats die fragliche Verbindung; durch Rectification über Chlorcalcium und dann über Kalium oder Natrium erhält

man sie rein. Dieser Körper bildet sich auch bei Einwirkung von Chlorcyan auf Alkohol neben Salmiak, nämlich $C_2NCl + 2\ C_4H_6O_2 + 2\ HO = NH_4Cl + C_{10}H_{10}O_6$.

Das kohlensaure Aethyloxyd ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem, erfrischendem Geruche und aromatisch brennendem Geschmacke, spec. Gew. = 0,975 (bei 19⁰), siedet bei 126⁰, ist unlöslich in Wasser, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar, lässt sich nur schwer entzünden und verbrennt mit blauer Flamme; durch Erwärmen mit einer alkoholischen Lösung von Aetzkali oder Aetznatron wird es in Alkohol und kohlensaures Alkali zersetzt.

Wie sich dieser Körper nach obiger Bereitungsweise bildet, ist bis jetzt noch unerklärt.

Kohlensaures Aethyloxyd-Chlorkohlenoxyd, *Chlorkohlensäureaether*, $AeO\ .\ CO_2 + CO\ .\ Cl = C_6H_5O_4Cl$, wird erhalten, wenn man Chlorkohlenoxyd (Phosgengas) in absoluten Alkohol leitet ($C_4H_6O_2 + C_2O_2\ .\ Cl_2 = HCl + C_6H_5O_4Cl$) und die entstandene aetherartige Verbindung über Bleioxyd und Chlorcalcium rectificirt.

Dieser Körper ist farblos, dünnflüssig, von erstickendem Geruch, reizt die Augen zu Thränen, spec. Gew. = 1,133 (bei 15⁰), siedet bei 94⁰, wirkt nicht auf Pflanzenfarben, lässt sich entzünden und verbrennt mit grüner Flamme, wird durch Erwärmen mit Wasser oder mit concentrirter Schwefelsäure zerlegt.

Bringt man diesen Körper mit Aetzammoniak zusammen, so erhält man durch Destillation des Rückstandes der abgedampften Flüssigkeit das Urethan, $C_6H_7NO_4$ ($C_6H_5O_4Cl + 2\ H_3N = H_4NCl + C_6H_7NO_4$; 1 At. Chlor ist durch 1 At. H_2N ersetzt), als eine krystallinische, wallrathähnliche Masse, die bei 100⁰ schmilzt, bei 180⁰ unzersetzt sich verflüchtigt und in Wasser und Alkohol löslich ist; sie wird durch Alkalien zersetzt, kann als eine Verbindung von 2 At. Kohlensäureaether mit 1 At. Harnstoff angesehen werden, denn $C_{10}H_{10}O_6 + C_2H_4N_2O_2 = C_{12}H_{14}N_2O_8$, daher ihr Name; allein richtiger wird es wohl betrachtet als *carbaminsaures Aethyloxyd*, $C_4H_5O + H_2N\ .\ CO + CO_2$. Dieser Körper wird übrigens auch gebildet, wenn Chlorcyan in Alkohol gelöst, dem Sonnenlichte ausgesetzt und das gebildete Aethylchlorür abdestillirt wird; er ist isomer dem Lactamid, Sarkosin und Alanin.

Salpetrigsaures Aethyloxyd, *Salpeteraether*, $AeO\ .\ NO_3$. Vollkommen rein kann dieser Körper nur bereitet werden, wenn salpetrige Säure in Alkohol geleitet wird, wobei sich die Naphtha bei gehöriger Abkühlung sogleich abscheidet.

Die gewöhnlichen Darstellungsmethoden, wobei man Salpetersäure auf Alkohol einwirken lässt, liefern neben salpetersaurem Aethyloxyd noch Aldehyd ($C_4H_6O_2 + NO_5 = NO_3 + 3\ HO + C_4H_3O$ und $NO_3 + C_4H_6O_2 = HO + C_4H_5O\ .\ NO_3$).

Das reine salpetrigsaure Aethyloxyd ist blassgelb, dünnflüssig, von angenehmem Geruch (nach Reinetteäpfeln) und süsslichem, brennendem Geschmack, spec. Gew. = 0,947 (bei + 15⁰ C), siedet bei 16,4⁰, lässt sich leicht entzünden und verbrennt mit weisser, klarer Flamme.

Der auf gewöhnliche Weise dargestellte, aldehydhaltige Salpeteraether siedet bei 21°; sein spec. Gew. ist = 0,888 (bei + 4°); er wird leicht sauer, entwickelt Stickstoffoxyd und zersprengt daher sehr leicht die Gefässe, in denen er aufbewahrt wird; besonders leicht geschieht dies in Berührung mit Wasser oder einer Alkalilösung; er löst sich wenig in Wasser, lässt sich aber mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischen.

Ein Gemisch von aldehydhaltigem Salpeteraether und Weingeist wird in der Medicin unter dem Namen *Spiritus nitrico-aethereus, Spiritus nitri dulcis* angewendet.

Salpetersaures Aethyloxyd, $C_4H_5O + NO_5$, lässt sich nur darstellen, wenn man ein Gemenge von salpetersaurem Harnstoff, Alkohol und Salpetersäure destillirt; farbloses Liquidum, Geruch ganz verschieden von dem des salpetrigsauren Aethyloxyds, spec. Gew. = 1,112, verbrennt mit leuchtender Flamme, Siedepunkt + 85°.

Schwefelsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O . SO_3$, bildet sich nur, wenn wasserfreie Schwefelsäure mit wasserfreiem Aether oder Alkohol in Berührung gebracht wird; öliges Liquidum von pfeffermünzähnlichem Geruche und brennendem Geschmacke, macht auf Papier verschwindende Fettflecke, destillirt bei 110° und 120°, zersetzt sich aber bei 130°, schwerer als Wasser, löst sich unzersetzt in rauchender Salpetersäure und wird daraus durch Wasser unverändert gefällt.

Aethaminschwefelsäure, $C_{16}H_{23}NO_4 . 4\,SO_3 + HO$, wird gebildet, wenn in das neutrale, schwefelsaure Aethyloxyd trocknes Ammoniakgas geleitet wird; es bildet sich das krystallisirbare, aber an der Luft zerfliessliche, aethaminsaure Ammoniak, $C_{16}H_{23}NO_4 . 4\,SO_3 + H_3N$; wird dieses mit Bleioxyd gekocht, so entsteht das Bleisalz dieser Säure, und durch Kochen mit kohlensaurem Baryt das Barytsalz; die Aethaminsäure bildet eine farblose Flüssigkeit, die beim Kochen ihrer Lösung unter Freiwerden von Schwefelsäure zersetzt wird.

Schwefligsaures Aethyloxyd, $AeO . SO_2$, wird erhalten, wenn Chlorschwefel mit wasserfreiem Alkohol gemischt und das zwischen 150° und 170° überdestillirende für sich aufgefangen wird; farblose Flüssigkeit von menthaähnlichem Geruch, anfangs kühlendem, dann brennendem Geschmack, spec. Gew. bei 0° = 1,106, siedet bei 160°, wird in Wasser allmählich in seine nähern Bestandtheile zerlegt.

Borsaures Aethyloxyd, $3\,AeO + BO_3$, entsteht durch Leiten von Borhyperchlorid in absoluten Alkohol; eine farblose, dünne Flüssigkeit von eigenthümlichem, angenehmem Geruche und erwärmendem, bitterm Geschmacke, spec. Gew. = 0,8849, siedet bei 190°, verbrennt mit grüner Flamme, zerfällt mit Wasser sogleich in seine nähern Bestandtheile.

Phosphorsaures Aethyloxyd, $3\,C_4H_5O + PO_5$, bildet sich bei der Bildung der Biaetherphosphorsäure aus wasserfreier Phosphorsäure und Alkohol und bei Zersetzung der Salze obengenannter Säure durch höhere Temperatur; es bildet eine farblose Flüssigkeit von höchst angenehmem Aethergeruch, schmeckt nicht sauer, sondern fade und ekelerregend, löst sich in Alkohol und Aether und selbst in Wasser, siedet bei 142° (?), röthet Lakmus nicht.

Kieselsaures Aethyloxyd; von diesem giebt es drei Verbindungen, welche sämmtlich aus Kieselhyperchlorid und Alkohol dargestellt werden.

Basisch kieselsaures Aethyloxyd, $3\,AeO + SiO_3$, farblose Flüssigkeit von durchdringendem Geruch und pfefferartigem Geschmack, spec. Gew. = 0,932, siedet bei 163°, unlöslich in Wasser, in dem es allmählich Kieselsäure abscheidet.

Halbbasisch kieselsaures Aethyloxyd, $3\,AeO + 2\,SiO_3$, farblose, fast geruchlose Flüssigkeit von bitterm Geschmack, spec. Gew. = 1,035, siedet bei 300°.

Neutrales kieselsaures Aethyloxyd, $AeO \,.\, SiO_3$, beim Erkalten glasähnlich erstarrende Masse. Nimmt man die Zusammensetzung der Kieselsäure $= SiO_2$ an, so sind die Formeln dieser 3 Salze $= 2\,AeO + SiO_2$, $AeO \,.\, SiO_2$ und $2\,AeO + 3\,SiO_2$.

Das Zinnchlorid geht ebensowohl mit Aether, als mit Oxal-, Benzoë- und Essigaether krystallisirbare Verbindungen ein; die mit reinem Aethyloxyd ist $= SnCl_2 + 2\,C_4H_5O$.

Cyansaures Aethyloxyd, $C_4H_5O \,.\, C_2NO$, entsteht neben cyanursaurem Aethyloxyd, wenn cyansaures Kali mit schwefelsaurem Aethyloxyd-Kali erhitzt wird; das Gemenge der beiden entstandenen Aetherarten wird durch fractionirte Destillation getrennt.

Es ist eine sehr bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, stark zu Thränen reizend, leichter als Wasser, siedet bei 60°, spec. Gewicht des Gases = 2,4; durch Wasser wird es unter Abgabe von Kohlensäure in eine krystallinische Substanz von der Zusammensetzung: $C_{10}H_{12}N_2O_2$ = *Aethylcyamethan* umgewandelt. Mit Ammoniak giebt das cyansaure Aethyloxyd einen andern krystallinischen Körper von der Zusammensetzung: $C_6H_8N_2O_2$.

Leitet man den Dampf von Cyansäure in Alkohol, so bildet sich ein fester Körper, welcher das Aethyloxydsalz einer neuen Säure ist, nämlich der Allophansäure, $C_4H_3N_2O_5$; diese Säure lässt sich auf andre Basen übertragen, aber nicht isolirt darstellen, denn sobald man sie von ihrer Basis trennt, zerfällt sie in Kohlensäure und Harnstoff; der allophansaure Baryt bildet kleine Krystalldrusen, reagirt alkalisch, beim Erhitzen verwandelt er sich unter Entwicklung von kohlensaurem Ammoniak in cyansauren Baryt; mit kohlensaurem Ammoniak oder mit einer Säure digerirt zerfällt Allophansäure in Kohlensäure und Harnstoff.

Cyanursaures Aethyloxyd, $3\,C_4H_5O + C_6HN_3O_4$, wird auch aus cyanursaurem Kali und schwefelsaurem Aethyloxyd-Kali erhalten; prismatische, glänzende Krystalle, schmilzt bei 85° zu einer farblosen Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist, siedet und destillirt unverändert bei 276°, spec. Gew. des Gases = 7,4, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Ameisensaures Aethyloxyd, *Ameisenaether*, $AeO \,.\, \overline{Fo}$, wird durch Destillation von ameisensaurem Natron mit Alkohol und Schwefelsäure erhalten.

Es ist eine farblose Flüssigkeit von gewürzhaftem, arakähnlichem Geruche, spec. Gew. bei 0° = 0,94474, siedet unter 760^{mm} bei 54,9°, bleibt bei — 33° noch flüssig, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, säuert in luftigen Gefässen, wird durch Alkalien zersetzt.

Wird dieser Körper der Einwirkung von Sonnenlicht und Chlorgas ausgesetzt, so bildet sich ein farbloser, tropfbarflüssiger Körper, in welchem aller Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist $= C_6Cl_6O_4$.

Essigsaures Aethyloxyd, *Essigaether*, *Essignaphtha*, $AeO \,.\, \overline{A} = C_8H_8O_4$, wird am besten durch Destillation von 16 Th. entwässertem Bleizucker, 4½ Th. Alkohol und 6 Th. concentrirter Schwefelsäure, oder von 10 Th. krystallisirtem essigsaurem Natron, 6 Th. Weingeist (83%) und 15 Th. concentrirter Schwefelsäure bereitet; das Destillat wird über Kalkhydrat und Chlorcalcium rectificirt.

Das essigsaure Aethyloxyd ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch und Geschmack, spec. Gew. bei $0^0 = 0,91046$, siedet bei $74,3^0$ unter 760^{mm} Luftdruck, lässt sich leicht entzünden und verbrennt mit gelber Flamme und saurem Geruch; für sich bleibt es unverändert, in Berührung mit Wasser säuert es allmählich; in Wasser ist es wenig löslich, leicht in Alkohol; durch Digestion mit ätzenden Alkalien oder Erden wird es in Essigsäure und Alkohol zerlegt.

Ein Gemenge von 1 Th. essigsaurem Aethyloxyd mit 3 Th. Weingeist wird in der Medicin unter dem Namen: *Spiritus acetico-aethereus, Spiritus anodynus vegetabilis* angewendet.

Metacetonsaures Aethyloxyd, $AeO . C_6H_5O$, entsteht am besten durch Kochen von metacetonsaurem Silberoxyd mit Schwefelsäure und Alkohol; leichte Flüssigkeit von angenehmem Früchtegeruch.

Buttersaures Aethyloxyd, *Butteraether,* $AeO . C_8H_7O_3$, isomer dem Capronsäurehydrat $= C_{12}H_{12}O_4$, wird durch Einwirkung von Buttersäure und Schwefelsäure auf Alkohol erhalten, wobei die Gegenwart selbst von viel Wasser nicht hinderlich ist; dünnflüssiges, farbloses Liquidum, riecht nach Ananas oder reifen Aepfeln, wenig löslich in Wasser, spec. Gew. $= 0,90412$, siedet bei $114,8^0$ unter 760^{mm} Luftdruck, spec. Gew. des Dampfes $= 4,04$.

Baldriansaures Aethyloxyd, *Baldrianaether,* $AeO . C_{10}H_9O_3$, farblose, ölartige Flüssigkeit von durchdringendem Obst- und Baldriangeruch, spec. Gew. bei $13^0 = 0,894$; spec. Gew. des Gases $= 4,534$.

Capronsaures Aethyloxyd, $AeO . C_{12}H_{11}O_3$, farblose Flüssigkeit von etwas unangenehmem Ananasgeruch, spec. Gew. bei $18^0 = 0,882$, siedet bei 162^0; spec. Gew. des Gases $= 4,97$.

Caprylsaures Aethyloxyd, $AeO . C_{16}H_{15}O_3$, farblose, dünne Flüssigkeit von Ananasgeruch, spec. Gew. bei $15^0 = 0,8738$, siedet bei 240^0; spec. Gew. des Gases $= 6,1$.

Oenanthyligsaures Aethyloxyd, *Oenanthaether,* $AeO . C_{14}H_{13}O_2$, findet sich praeformirt in der Schale der Quitten und ist im Fuselöl des Weins und des Getreidebranntweins gefunden worden; es wird bei der Destillation der Weinhefen gewonnen; dünnflüssiges, farbloses Liquidum von betäubendem Wein- oder Quittengeruch und scharfem, unangenehmem Geschmack, spec. Gew. $= 0,862$, siedet bei 228^0, spec. Gew. des Gases $= 10,508$, unlöslich in Wasser, wird durch Kali in Alkohol und oenanthylige Säure zerlegt.

Oenanthsaures Aethyloxyd, $AeO . \overline{Oe} = C_4H_5O . C_{14}H_{13}O_3$, farbloses Liquidum von angenehmem Geruche, brennendem Geschmacke, unlöslich in Wasser, bei starkem Abkühlen krystallisirend.

Sauerkleesaures Aethyloxyd, *Oxalaether,* $AeO . \overline{O} = C_6H_5O_4$, wird durch Destillation von 4 Th. Sauerkleesalz, 4 Th. Weingeist ($90^0/_0$) und 5 Th. concentrirter Schwefelsäure bereitet.

Es ist farblos, wasserhell, ölartig, spec. Gew. $= 1,0929$ (bei $7,5^0$), siedet bei 184^0, riecht aromatisch und zugleich etwas knoblauchartig, ist in Alkohol und Aether löslich; in Berührung mit Wasser, Alkohol und vorzüglich mit Alkalien zerlegt es sich in Alkohol und Oxalsäure.

Citronensaures Aethyloxyd, *Citronenaether,* $AeO . \overline{Ci} = C_8H_7O_5$, wird dadurch erhalten, dass 90 Th. krystallisirte Citronensäure mit 110 Th. Weingeist und 50 Th. concentrirter Schwefelsäure so lange erhitzt werden, bis $^1/_3$ des Alkohols übergegangen ist; mischt man den Rückstand mit Wasser, so fällt das citronensaure Aethyloxyd als gelbliche, ölartige Flüssigkeit zu Boden;

dieselbe riecht nach Baumöl, schmeckt bitter, spec. Gew. = 1,142 (bei 21°), bei 270° färbt es sich und bei 280° destillirt es nur zum Theil unzersetzt über; es lässt sich entzünden, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, wird durch Alkalien in Citronensäure und Alkohol zerlegt, durch Chlor nicht zersetzt.

Fumarsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O \cdot C_4HO_3$, aus Aepfelsäure oder Fumarsäure, absolutem Alkohol und Salzsäuregas erhalten; ölige, obstähnlich riechende Flüssigkeit; schwerer als Wasser, darin aber etwas löslich.

Aconitsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O \cdot C_4HO_3$; Aconitsäure mit wasserfreiem Alkohol und Salzsäuregas liefert diese farblose Flüssigkeit von calmusähnlichem Geruch und höchst bitterm Geschmack, spec. Gew. bei 14° = 1,074, siedet bei 236°, zersetzt sich aber dabei theilweise.

Bernsteinsaures Aethyloxyd, *Bernsteinsäureaether*, $AeO \cdot \overline{Su} = C_8H_7O_4$; erhitzt man 10 Th. Alkohol, 10 Th. Bernsteinsäure und 5 Th. concentrirte Schwefelsäure und versetzt die rückständige, braun gefärbte Flüssigkeit mit Wasser, so wird dadurch das bernsteinsaure Aethyloxyd ausgeschieden; dieses wird durch Erwärmen von Chloraethyl und durch Schütteln mit kohlensaurem Natron von freier Säure befreit; es ist dann farblos, von schwachem Geruch, brennendem und zugleich säuerlichem Geschmack, spec. Gewicht = 1,036, siedet bei 214°; spec. Gew. des Gases = 6,22, wird durch Alkalien in Alkohol und Bernsteinsäure zerlegt.

Benzoësaures Aethyloxyd, *Benzoëaether*, $AeO \cdot \overline{Bz} = C_{18}H_{10}O_4$, wird durch Destillation von 4 Th. Alkohol, 2 Th. Benzoësäure und 1 Th. concentrirter Salzsäure erhalten.

Es ist farblos, von ölartiger Consistenz, von schwachem, obstartigem Geruche, stechendem, aromatischem Geschmacke, spec. Gewicht = 1,0539 (bei 10°), destillirt bei 209° unzersetzt über, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, lässt sich entzünden und verbrennt mit leuchtender, rusender Flamme, wird in Berührung mit Alkalien zersetzt.

Milchsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O \cdot C_6H_5O_5$, entsteht durch Destillation von trocknem, milchsaurem Kalk mit schwefelsaurem Aethyloxydkali; farblose, dünne Flüssigkeit, die mit Chlorcalcium eine in der Kälte, krystallinische Verbindung eingeht.

Salicylsaures Aethyloxyd, *Spirylaether*, $AeO \cdot \overline{Sa} = C_4H_5O \cdot C_{14}H_5O_5$, farblose, ölähnliche Flüssigkeit von angenehmem Geruche, schwerer als Wasser, darin unlöslich, siedet bei 225°.

Dieser Körper hat die Eigenschaft (gleich dem salicylsaurem Methyloxyd), sich mit Basen zu Salzen zu verbinden, gleich als ob er eine mit Aethyloxyd gepaarte Säure sei; verwandelt sich durch Salpetersäure in indigsaures Aethyloxyd; bei der Destillation mit Aetzkalk oder Aetzbaryt liefert es *Phenetol*, $C_{16}H_{10}O_2$, welches sich als Aethylphenylsäure betrachten lässt, denn $C_{16}H_{10}O_2 = C_{12}H_5O_2 + C_4H_5$.

Zimmtsaures Aethyloxyd, $AeO \cdot \overline{Cm} = C_4H_5O \cdot C_{18}H_7O_3$, eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, die gewürzhaft zimmtartig riecht und schmeckt; spec. Gewicht = 1,13, siedet bei 262°.

Cuminsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O \cdot C_{20}H_{11}O_3$, farbloses Liquidum, leichter als Wasser, von angenehmem Aepfelgeruch, siedet bei 240°; spec. Gew. des Gases = 6,45, unlöslich in Wasser.

Anissaures Aethyloxyd, $C_4H_5O \cdot C_{16}H_7O_5$, farblose, nach Anis riechende und süsslich brennend schmeckende Flüssigkeit, schwerer als Wasser, kocht bei 253°, unlöslich in Wasser.

Camphersaures Aethyloxyd, $C_4H_5O \cdot C_{10}H_7O_3$, dickes, ölartiges Liquidum von gelblicher Farbe und sehr unangenehmem Geruch, bitterm Geschmack, spec. Gew. 1,029, siedet bei 286°, unlöslich in Wasser.

Korksaures Aethyloxyd, $C_4H_5O . C_8H_6O_3$, farblos, dünnflüssig, von schwachem Geruch, schmeckt wie ranzige Nüsse, spec. Gew. bei 18⁰ = 1,003, siedet bei 260⁰, unlöslich in Wasser.

Adipinsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O + C_6H_4O_3$, gelbliches Oel von Aepfelgeruch und beissend bitterm Geschmack, spec. Gew. bei 20⁰ = 1,001, siedet bei 230⁰.

Stearinsaures Aethyloxyd, *Talgsäureaether*, $C_4H_5O . HO . C_{68}H_{66}O_5$, seidenglänzende Nadeln oder weissem Wachs ähnlich, geschmacklos, von schwachem Aethergeruch, schmilzt bei 27⁰, kocht bei 165⁰.

Margarinsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O.C_{34}H_{33}O_3$, fest, in langen, perlmutterglänzenden, vierseitigen Nadeln krystallisirend, schmilzt bei 22⁰, kann unverändert destillirt werden.

Oelsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O . C_{36}H_{33}O_3$, farblose, ölige Flüssigkeit, spec. Gew. bei 18⁰ = 0,871, wird durch Alkalien, wie die übrigen Fettaether, nur schwierig zersetzt.

Elaïdinsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O . C_{36}H_{33}O_3$, ölartige, farb- und geruchlose Flüssigkeit, spec. Gew. bei 18⁰ = 0,868.

Cocinsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O . C_{22}H_{21}O_3$, dünnflüssiges, nach Aepfeln riechendes Liquidum.

Palmitinsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O . C_{32}H_{31}O_3$, prismatische Krystalle, bei 22⁰ schmelzend, schwach aetherisch riechend.

Bassiasaures Aethyloxyd, $C_4H_5O . C_{36}H_{35}O_3$, fest, weiss, spröde, geruchlos, butterähnlich schmeckend, schmilzt bei 33,3⁰ und lässt sich nur theilweise unzersetzt verflüchtigen.

Behensaures Aethyloxyd, $C_4H_5O . C_{43}H_{41}O_3$, krystallinisch, schmilzt in der Wärme der Hand.

Laurostearinsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O . C_{24}H_{23}O_3$, bildet bei gewöhnlicher Temperatur ein dickflüssiges Oel von obstartigem Geruche, spec. Gew. 0,86 bei 20⁰; wird bei — 10⁰ fest, siedet bei 264⁰ unter theilweiser Zersetzung; spec. Gew. des Gases = 8,0.

Lecanorsaures Aethyloxyd, *Pseudoerythrin*, $C_4H_5O + C_{18}H_8O_8$, entsteht, wenn die siedende Lösung der Lecanorsäure in Alkohol mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt wird; glänzende, irisirende Blättchen, in heissem Wasser löslich, in kaltem wenig; durch Kochen mit Barytwasser geht Alkohol und Kohlensäure fort, zurück bleibt Orcin. Auch dieses Aethyloxydsalz kann sich gleich dem salicylsauren mit Basen so verbinden, dass das Aethyloxyd zum Paarling der Säure wird.

Erythrinsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O . C_{44}H_{36}O_{14}$, bildet sich unmittelbar aus der Säure und Alkohol, und zwar schon bei gelindem Erwärmen; Krystallnadeln oder Blätter, schmilzt leicht, in heissem Wasser löslich, bildet mit Basen Salze, in denen das Aethyloxyd als Copula der Säure enthalten ist.

Anilsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O . C_{14}H_4O_4 . NO_5$, wird durch Auflösen von salicylsaurem Aethyloxyd in rauchender Salpetersäure erhalten; gelbe, seidenähnliche Nadeln, vereinigt sich mit Basen, wo es sich dann als Salpetersäure mit 2 Paarlingen verbunden zeigt

Oxaminsaures Aethyloxyd, *Oxamethan, Aetheroxamid*, $C_4H_5O . (H_2N . C_2O_2) . C_2O_3$. Lässt man in eine alkoholische Lösung von einfach oxalsaurem Aethyloxyd allmählich Ammoniakgas treten, filtrirt nach einigen Stunden die Flüssigkeit vom Niederschlage ab und dampft erstere ein, so erhält man diesen Körper (2 At. Oxalaether nehmen 1 At. Ammoniak auf und bilden Alkohol und Oxamethan, nämlich $C_{12}H_{10}O_8 + H_3N = C_4H_6O_2 + C_8H_7NO_6$).

Dasselbe bildet farblose, fettglänzende Blätter, schmilzt bei 100⁰ und sublimirt sich unverändert bei 220⁰ in strahligen Blättchen, löst sich in Wasser und

Weingeist, ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben und Metallsalze; beim Kochen der wässrigen Lösung zersetzt es sich in doppelt oxalsaures Ammoniak und Alkohol; wird überschüssiges Ammoniak mit ihm in Berührung gebracht, so zerfällt es in Oxamid und Alkohol, nämlich $C_8H_7NO_6 + H_3N = C_4H_6O_2 + C_4H_4N_2O_4$.

Hippursaures Aethyloxyd, $C_4H_5O \cdot C_{18}H_8NO_5$, lange, weisse, seidenglänzende, fettig anzufühlende Nadeln, geruchlos, von scharfem Geschmack, wenig in kaltem, besser in heissem Wasser löslich, spec. Gewicht bei 23° = 1,043, schmilzt bei 44°, erstarrt dann bei 37°, wird bei stärkerm Erhitzen zersetzt.

Aethylharnstoff, $C_6H_8N_2O_2 = C_2(H_3 \cdot C_4H_5)N_2O_2$, ähnlich wie Methylharnstoff dargestellt, krystallisirt in grossen, gestreiften Prismen, leicht in Wasser und Alkohol löslich, zersetzt sich bei 200°, giebt mit Salpetersäure eine sehr leicht lösliche Verbindung. Aehnlich ist der Biaethylharnstoff, $C_{10}H_{12}N_2O_2 = C_2(H_2 \cdot 2\,C_4H_5)N_2O_2$.

Saure Salze des Aethyloxyds.

Die sauren Aethyloxydsalze, *Aethersäuren*, *Weinsäuren*, bestehen gleich andern sauren Salzen aus 2 At. Säure, 1 At. Aethyloxyd und 1 At. Wasser; dieselben sind tropfbarflüssig, nicht krystallisirbar, von saurem Geschmack, ohne Geruch, zersetzen sich beim Erhitzen und geben bei verschiednen Temperaturen bald Alkohol, bald Aether, bald andre Producte aus, lösen sich in Wasser und Alkohol, röthen Lakmus und liefern mit basischen Oxyden Doppelsalze, die sämmtlich in Wasser löslich und zum Theil krystallisirbar sind.

Doppelt schwefelsaures Aethyloxyd, *Aetherschwefelsäure*, *Weinschwefelsäure*, $AeO \cdot 2\,SO_3 + HO$, entsteht, wenn man Aetherdämpfe in Schwefelsäurehydrat leitet; gewöhnlich bereitet man sie, wenn man Alkohol mit Schwefelsäure (von 1,85 spec. Gew.) mischt und dabei abkühlt, dann mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryt oder Bleioxyd sättigt; das einfach schwefelsaure Salz scheidet sich aus, während schwefelsaures Aethyloxyd-Bleioxyd oder Baryt in Lösung bleibt; ersteres Doppelsalz zerlegt man durch Schwefelwasserstoff, letzteres durch Schwefelsäure; die vom Schwefelblei oder schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit muss im Vacuo neben Schwefelsäure concentrirt werden.

Das doppelt schwefelsaure Aethyloxyd bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit ohne Geruch, von saurem Geschmack, röthet Lakmus, lässt sich mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnisse mischen; eine mit Alkohol verdünnte Aetherschwefelsäure giebt nicht eher Aether aus, als bis sie so weit concentrirt ist, dass sie bei 127° siedet; ist sie mit Wasser

verdünnt, so giebt sie unter 126° nicht Aether, sondern Alkohol aus; in beiden Fällen bleibt eine wasserhaltigere Schwefelsäure zurück; ist die Aetherschwefelsäure so weit concentrirt, dass sie über 160° kocht, so wirken die Bestandtheile der Verbindung selbst auf einander und es bildet sich schweflige Säure, ölbildendes Gas, Wasser und Kohle ($C_4H_5O + HO + 2\ SO_3 = 2\ SO_2 + 2\ HC + 4\ HO + 2\ C$).

Durch Neutralisation des doppelt schwefelsauren Aethyloxyds mit Basen erhält man Doppelsalze, *aetherschwefelsaure Salze*, welche aus 2 At. Schwefelsäure, 1 At. Aethyloxyd und 1 At. der hinzugefügten Basis bestehen; sie sind meist perlmutterglänzend, fettig anzufühlen, grösstentheils krystallinisch, blättrig, enthalten alle Krystallwasser, ausser dem Kalisalze; dieses verlieren sie leicht im Vacuo über Schwefelsäure; ohne Ausnahme in Wasser und Alkohol auflöslich.

Beim Erhitzen zersetzen sie sich in schwefelsaures Aethyloxyd-Aetherol und Alkohol, schweflige Säure, ölbildendes Gas, Kohle und ein schwefelsaures Salz; mit gebranntem Kalk erhitzt bilden sie schwefelsauren Kalk und schwefelsaures Aethyloxyd-Aetherol und Alkohol; erhitzt man sie an der Luft, so lassen sie sich entzünden. Beim Kochen ihrer wässrigen Lösungen werden sie sehr langsam in Alkohol und doppeltschwefelsaure Salze zersetzt. Leitet man Chlorgas durch ihre Lösungen, so findet keine Art von Zersetzung statt.

Doppelt phosphorsaures Aethyloxyd, *Aetherphosphorsäure*, $AeO\ .\ PO_5\ .\ 2\ HO$, wird bereitet, indem man gleiche Theile Alkohol (von 95%) und syrupdickes Phosphorsäurehydrat einige Zeit bis fast zum Sieden erhitzt, dann 24 Stunden stehen lässt, endlich in Wasser löst, mit kohlensaurem Baryt sättigt und die vom phosphorsauren Baryt abfiltrirte Lösung mit Schwefelsäure versetzt; nach Entfernung des schwefelsauren Baryts dampft man die Flüssigkeit erst bei gelinder Wärme, dann im Vacuo ab.

Man erhält dann eine farblose, dicke, syrupartige Flüssigkeit, die sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischen lässt, Lakmus röthet, Eiweiss coagulirt, in verdünnter Lösung durch Kochen nicht zersetzt wird; die concentrirte Flüssigkeit entwickelt dagegen beim Sieden Alkohol und Aether, und bei höherer Temperatur Weinöl, ölbildendes Gas, und scheidet Kohle aus.

Diese Verbindung ist als eine *c* Phosphorsäure anzusehen, welche 3 At. Basis sättigt, nämlich 1 At. Aethyloxyd und 2 At. eines andern basischen Oxyds; so besteht der phosphorsaure Aethyloxyd-Baryt aus $2\ BaO\ .\ AeO\ .\ PO_5 + 12\ HO$.

Diese Doppelsalze, *aetherphosphorsaure Salze*, sind im Wasser, wenn auch zum Theil schwer, sämmtlich auflöslich; diese Lösungen werden durch Kochen nicht zersetzt; der trocknen Destillation unterworfen wird das Aethyloxyd zersetzt, neben einem phosphorsauren Salze bleibt etwas Kohle zurück. Mit Aetzkali gemengt entwickeln jene Salze beim Erhitzen theils Aether, theils Alkohol.

Anderthalbphosphorsaures Aethyloxyd, *Biaetherphosphorsäure*, $2\,C_4H_5O + PO_5$, entsteht, wenn wasserfreie Phosphorsäure in den Dampf wasserfreien Alkohols oder Aethers gebracht wird; durch Sättigen der entstandenen sauren Flüssigkeit mit kohlensaurem Bleioxyd wird phosphorsaures und aetherphosphorsaures Bleioxyd gefällt, während biaetherphosphorsaures in Lösung bleibt; hiervon durch Schwefelwasserstoff getrennt bildet die Biaetherphosphorsäure eine farblose, saure Flüssigkeit, die beim Erwärmen und Abdampfen sich sehr leicht zersetzt. Das Blei- und Kalksalz sind krystallisirbar.

Doppeltphosphorigsaures Aethyloxyd wird gebildet, wenn man Phosphorsuperchlorür auf Alkohol von 0,833 spec. Gewicht einwirken lässt; es bildet mit Basen lösliche, zum Theil krystallisirbare Salze; das Barytsalz ist amorph, zerfliesslich; im isolirten Zustande ist das saure Salz noch nicht dargestellt worden.

Doppeltkohlensaures Aethyloxyd ist noch nicht isolirt dargestellt worden; man kennt nur das kohlensaure Aethyloxyd-Kali, $KO\,.\,CO_2 + AeO\,.\,CO_2$, welches erhalten wird, wenn man geschmolzenes Kalihydrat in Alkohol löst und Kohlensäure hineinleitet, den entstandenen Brei auf einem Filter mit Aether auswäscht, dann mit Alkohol, welcher das kohlensaure Aethyloxydkali auflöst, das neutrale und saure kohlensaure Kali aber zurücklässt; aus der alkoholischen Lösung fällt man das fragliche Salz mittelst Aether. Es bildet perlmutterglänzende Schuppen ohne Krystallwasser, wird durch Wasser sogleich in Alkohol und doppelt kohlensaures Kali zerlegt, giebt bei der trocknen Destillation eine aetherartige Flüssigkeit, brennbares Gas und hinterlässt Kohle und kohlensaures Kali.

Doppeltborsaures Aethyloxyd, $AeO\,.\,BO_3 + BO_3$; wasserfreie Borsäure wird mit gleichen Theilen absoluten Alkohols erhitzt, bis die Flüssigkeit einen Siedepunkt von 110^0 erreicht hat; aus dem Rückstande löst wasserfreier Aether das saure Salz auf und lässt die unveränderte Borsäure zurück; die Aetherlösung wird verdunstet und die Destillation unterbrochen, wenn die Temperatur des Rückstandes 200^0 erreicht hat. Farblose, glasige Masse, die bei 45^0 weich wird und sich in Fäden ziehen lässt, von brennendem Geschmack, schwachem Aethergeruch, zersetzt sich bei 300^0 in Elaylgas und wasserhaltige Borsäure ($HO + 2\,BO_3$); durch Wasser zerfällt es in Alkohol und Borsäure; in Alkohol und Aether leicht löslich; beim Verdunsten dieser Lösungen geht ein Theil der Borsäure als Borsäureaether mit fort. Doppelsalze dieser Verbindung sind noch nicht dargestellt worden.

Doppelt oxalsaures Aethyloxyd, *Weinoxalsäure*, $AeO\,.\,HO + 2\,C_2O_3 = C_8H_5O_7 + HO$, bildet sich, wenn man Oxalaether in Alkohol löst und hierzu eine Lösung von geschmolzenem Kalihydrat in Alkohol bringt, so dass nur die Hälfte der Oxalsäure gesättigt wird; es entsteht Alkohol, oxalsaures Kali und oxalsaures Aethyloxydkali, letzteres zerlegt man durch Kiesselflusssäure.

Dieser Körper stellt eine Flüssigkeit von saurem Geschmack und saurer Reaction dar, die schon in gelinder Wärme, sowie beim freiwilligen Verdunsten in Alkohol und Sauerkleesäure zerfällt.

Die Verbindungen dieses Körpers mit Basen sind in Wasser leicht löslich und meist krystallisirbar.

Doppelt weinsaures Aethyloxyd, *Aetherweinsäure*, $AeO . HO + 2 \overline{T} = C_{12}H_9O_{11} + HO$, wird durch Erwärmen von Weinsäure in wasserfreiem Alkohol erzeugt; beim Verdunsten der Lösung scheidet sich der fragliche Körper in langen rhombischen Prismen aus; er ist geruchlos, von weniger saurem Geschmack als die Weinsäure, zieht aus der Luft Feuchtigkeit an, löst sich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether, röthet Lakmus, zersetzt sich beim Erhitzen bis auf 165° in Wasser, Alkohol, Essigaether, Kohlensäure, flüchtige Kohlenwasserstoffverbindungen und hinterlässt Kohle; an der Luft kann er im trocknen Zustande entzündet werden; Zink und Eisen wird von der wässrigen Lösung unter Wasserstoffentwicklung aufgelöst.

Mit Basen entstehen lösliche Doppelsalze, z. B. $BaO . \overline{T} + AeO . \overline{T}$; durch Kochen der wässrigen Lösungen werden Alkohol und doppelt weinsaure Salze erzeugt; die Salze sind meist krystallisirbar und enthalten Krystallwasser, ausser dem Silbersalze; an der Luft lassen sie sich entzünden und verbrennen mit blauer Flamme; durch Glühen werden sie zersetzt, mit Kali giebt diese Säure kein Doppelsalz.

Doppelt traubensaures Aethyloxyd, *Aethertraubensäure*, $AeO . 2 HO + 2 \overline{U} = C_{12}H_9O_{11} + 2 HO$, wird auf ähnliche Weise, wie die vorhergehende Verbindung, dargestellt und hat ähnliche Eigenschaften; in ihren Salzen sind die 2 At. Wasser durch 1 At. Basis vertreten.

Doppelt schleimsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O . C_6H_4O_7 + HO . C_6H_4O_7$; der neutrale Schleimsäureaether hinterlässt beim Verdunsten unter Entwicklung von Alkohol diese Verbindung, welche in feinen, geraden, amianthähnlich gruppirten Prismen krystallisirt, von saurem Geschmack, schmilzt bei 190°, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Verbindungen des Aethyls mit Radicalen.

Aethylchlorür, *Chlorwasserstoffaether*, *leichter Salzaether*, $AeCl = C_4H_5\,Cl$, bildet sich stets, wenn Salzsäure mit Alkohol oder Aether, oder leicht zersetzbare Chloride ebendamit, oder einige Aethersalze mit Salzsäure in Berührung kommen.

Man gewinnt es gewöhnlich durch Sättigen von Alkohol mit trocknem Salzsäuregas und Destilliren, oder durch Erhitzen eines Gemisches von 2 Th. Alkohol (90%), 3 Th. Schwefelsäure (1,85 spec. Gew.) und 4 Th. geglühtem Kochsalz.

Das Aethylchlorür ist eine farblose Flüssigkeit von süsslichem und zugleich etwas knoblauchartigem, durchdringendem Geruch und Geschmack, spec. Gew. bei + 0° = 0,92133, siedet bei 11° (in der hohlen Hand), erstarrt noch nicht bei — 32° (nach andern wird es bei — 18° krystallinisch), löst sich in 24 Th. Wasser, lässt sich entzünden und verbrennt mit smaragdgrüner oder gelbgrüner Flamme; röthet weder Lakmus, noch wirkt es im Dunkeln auf Silbersalze; wird, durch glühende Röhren geleitet, in Salzsäure und ölbildendes Gas zerlegt; wird sein Dampf mit Chlorgas gemengt und in's Sonnenlicht gebracht, so explodirt es mit rother Feuererscheinung; wird das Dampfgemenge erst 24 Stunden nach der Mengung dem Sonnenlichte ausgesetzt, so bildet sich Salzsäure und Chlorkohlenstoff ($C_4H_5 Cl + 10 Cl = 5 HCl + C_4Cl_6$).

Aethylbromür, *Bromwasserstoffaether*, $AeBr = C_4H_5Br$, wird durch Destillation von 40 Th. Alkohol (90%) mit 8 Th. Brom und 1 Th. Phosphor erhalten; es ist farblos, sehr flüchtig, schwerer als Wasser, von durchdringendem Aethergeruch, löslich in Alkohol, spec. Gew. bei 0° = 1,4329, siedet bei 40,7°; spec. Gew. des Gases = 3,754, bleibt bei — 32° noch flüssig.

Aethyliodür, *Iodwasserstoffaether*, $AeI = C_4H_5I$, wird durch Destillation von Alkohol mit Iodphosphor oder mit Iod und Phosphor bereitet ($3 AeO . HO + PI_3 = 3 AeI + PO_3 + 3 HO$); es ist farblos, spec. Gew. bei 0° = 1,9754, bei 16° = 1,92, siedet bei 70°; spec. Gew. des Gases = 5,417, sehr flüchtig, von durchdringendem Aethergeruch, schwer entzündlich, mit Alkohol und Aether mischbar, an der Luft roth werdend, indem es sich zersetzt.

Aethylsulphür, *Schwefelaethyl*, *Schwefelwasserstoffaether*, $AeS = C_4H_5S$, wird gebildet, wenn man Schwefeleisen mit von Alkohol absorbirtem Salzsäuregas behandelt, oder durch Destillation von Einfachschwefelkalium oder Schwefelbarium mit schwefelsaurem Aethyloxyd-Kali unter Vermeidung von Wasser.

Dieser Körper ist farblos, dünnflüssig, von widrigem, durchdringendem Geruche, ähnlich der *Asa foetida*, wird wenig von Wasser, aber in jedem Verhältnisse von Aether und Alkohol aufgenommen.

Aethylsulphür-Schwefelwasserstoff, *Aethylsulphhydrat*, *Mercaptan*, $AeS + HS = C_4H_6S_2$, wird bereitet, wenn man eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Aethyloxyd-Kalk mit einer concentrirten Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium oder Schwefelwasserstoff-Schwefelbarium destillirt ($CaO . AeO . 2 SO_3 + KS . HS = CaO . SO_3 + KO . SO_3 + AeS . HS$); vom Schwefelwasserstoff reinigt man es durch Destillation über etwas Quecksilberoxyd, und vom Wasser und Weingeist über Chlorcalcium.

Dieser Körper ist farblos, dünnflüssig, von durchdringendem, zwiebel-

artigem Geruche, spec. Gew. = 0,845 (bei + 15°), erstarrt noch nicht bei — 22°, kann aber durch eigne Verdunstung in eine blättrige Masse verwandelt werden, siedet bei 36,2°, spec. Gew. des Gases = 2,11, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, ist sehr leicht entzündlich und verbrennt mit blauer Flamme.

Dieser Körper hat die Eigenschaft, mit Sauerstoffbasen Wasser und eigenthümliche Verbindungen zu bilden, welche aus Aethylsulphür und den Schwefelmetallen bestehen, z. B. AeS . HS + HgO = HO + HgS . AeS; diese entstehen nicht blos durch unmittelbares Zusammenbringen eines Oxyds mit diesem Körper, sondern auch, wenn letzterer mit deren Chloriden oder Sauerstoffsalzen in Berührung kommt. Je weniger fest in einem Oxyde der Sauerstoff gebunden ist, desto heftiger geschieht die Verbindung; daher Quecksilber-, Gold- und andre Oxyde edler Metalle sich damit unter Zischen und Sieden vereinigen, während Natron und Kali fast gar keine Einwirkung auf das Mercaptan zeigen. Die Verbindung mit den Alkalien werden nur dadurch hervorgebracht, dass der Aethylsulphür-Schwefelwasserstoff durch Kalium oder Natrium zersetzt wird (AeS . HS + K = AeS . KS + H); letztere Verbindungen werden auf Zusatz von Wasser sogleich wieder in Oxyde und Schwefelwasserstoff-Aethylsulphür zerlegt. Die übrigen Verbindungen sind farblos oder gelb, in Wasser unlöslich; durch Alkalien wird das Oxyd nicht ausgeschieden, durch Glühen werden sie zersetzt.

Aethylsulphür-Schwefelquecksilber, *Quecksilbermercaptid*, AeS . HgS, ist weiss, krystallinisch, fettig, schmelzbar bei 86°, wird bei höherer Temperatur zersetzt; in kochendem Alkohol löslich und daraus krystallisirbar.

Aethylsulphid, *Thialöl*, AeS_2, wird durch Destillation von schwefelsaurem Aethyloxydkali mit fünffach Schwefelkalium erhalten, ist flüssig, gelb, spec. Gew. = 1,000, siedet bei 151°, spec. Gew. des Gases = 4,27.

Aethylselenür, AeSe, wird durch Destillation von Selenkalium mit schwefelsaurem Aethyloxydkali erhalten, ist dem Sulphür ganz ähnlich, verbrennt aber mit rothem Rauch.

Aethyltelluret, bildet ein organisches Radical, welches sich mit Sauerstoff zu einer starken Basis, sowie auch mit Chlor, Brom und Iod verbinden kann; s. unter *Telluraethyl.*

Aethylcyanür, *Cyanwasserstoffaether*, AeCy, durch Erhitzen von schwefelsaurem Aethyloxydkali mit Cyankalium oder des Amids der Metacetonsäure mit wasserfreier Phosphorsäure bereitet, ist eine farblose Flüssigkeit von knoblauchartigem Geruch, leichter als Wasser, siedet bei 82°, löst sich in Wasser, ist mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar, lässt sich entzünden, wird durch Quecksilberoxyd, nicht durch Alkalien zerlegt. Die Zersetzungsproducte des Cyanaethyls durch Kalium s. weiter unten.

Aethylrhodanür, *Schwefelcyanaether*, C_4H_5 . C_2NS_2, durch Destillation von schwefelsaurem Aethyloxyd-Kalk mit Rhodankalium erhalten; flüssig, farblos, von lauchartigem Geruche, spec. Gew. bei 16° = 1,020, siedet bei 146°, spec. Gew. des Gases = 3,018.

Neutrales kohlenschwefelsaures Schwefelaethyl, $C_4H_5S + CS_2$ *Aethylsulphocarbonat.*

Saures kohlenschwefelsaures Schwefelaethyl, *Aethersulphobicarbonat,* $C_4H_5S . CS_2 + HS . CS_2$.

Aethylunterschwefelsäure, *Sulphaethylsäure, Aethyldithionsäure,* $C_4H_5 . S_2O_5HO$, wird durch Destillation von Aethylrhodanür oder von Mercaptan oder Doppelt-Schwefelaethyl mit concentrirter Salpetersäure erhalten ($C_6H_5S_2N + 5\,NO_5 = C_4H_5S_2O_5 + 4\,NO_2 + 2\,NO_4 + 2\,CO_2$); rein wird sie aus dem Barytsalze nach bekannten Methoden dargestellt; dicke, sehr schwere Flüssigkeit von unangenehm saurem Geschmack, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, röthet Lakmus, bildet mit Basen lösliche und meist krystallisirbare Salze von ebenfalls sehr unangenehmem Geschmack; beim Schmelzen bildet sich viel schwefligsaures Salz.

Saures Aethyloxysulphocarbonat, *doppeltkohlenschwefelsaures Aethyloxyd, Aethyloxydbisulphocarbonat, Xanthogensäure*, empirische Formel $= C_6H_5S_4O + HO$; früher nahm man die offenbar irrationelle Formel $AeO . HO + 2\,CS_2$ an, richtiger ist folgende: $AeO . CO_2 + HO . CO_2 + 2\,(AeS . CS_2 + HS . CS_2)$; trägt man in eine alkoholische Lösung von geschmolzenem Kalihydrat so viel Schwefelkohlenstoff, als sich darin aufzulösen vermag, so bildet sich das Kalisalz dieser Säure; dieses Salz wird trocken mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure zersetzt und die ausgeschiedne saure Verbindung über Chlorcalcium entwässert.

Dieser Körper ist eine ölartige, farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, zwiebelartigem, höchst widrigem Geruche und scharfem Geschmacke, röthet Lakmus anfangs und bleicht es alsdann, lässt sich entzünden und verbrennt mit blauer Flamme, fängt schon über 24^0 an, sich zu zersetzen; durch Erwärmen mit Wasser zerfällt er in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, an der Luft zersetzt er sich und bedeckt sich mit einer weissen Cruste.

Dieser Körper zersetzt die kohlensauren Salze unter Aufbrausen; nur seine Verbindungen mit Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser und Alkohol löslich, die Verbindungen mit den Oxyden der schweren Metalle unlöslich; sie sind meist von gelber Farbe, lassen sich an der Luft entzünden und verbrennen mit Funkensprühen; durch Glühen im verschlossenen Raume werden sie zersetzt.

Werden die löslichen Salze mit Wasser gekocht, so liefern sie Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, kohlensaures und unterschwefligsaures Alkali und ein Schwefelkohlenstoff-Schwefelmetall. Aus den löslichen Salzen wird durch verdünnte Säuren die Doppelsäure ausgetrieben; das Bleioxyd- und Kupferoxydulsalz wird weder durch verdünnte Schwefelsäure, noch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Neutrales Aethyloxysulphocarbonat, $AeO . CO_2 + 2 AeS . CS_2$; wird xanthogensaures Kali mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Iod erwärmt, so scheidet sich dieser Körper als ölige Flüssigkeit ab; man gewinnt ihn aber am besten, wenn xanthogensaures Kali mit Alkohol und Iod behandelt wird. Oelige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch und brennendem Geschmack, spec. Gew. bei $18^0 = 1{,}0703$, bei — 20^0 noch flüssig, siedet bei 212^0, nicht in Wasser löslich.

Stibaethyl, $C_{12}H_{15}Sb = Ae_3Sb$, wird durch vorsichtige Mischung und Destillation von Iodaethyl und Antimonkalium erhalten; es ist ein klares, sehr dünnflüssiges, stark lichtbrechendes Liquidum von unangenehmem, zwiebelartigem Geruche und bitterm Geschmacke, unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether; an der Luft und in Sauerstoff entzündet es sich und verbrennt mit stark leuchtender, blendendweisser Flamme; durch rauchende Salpetersäure wird es ebenfalls entzündet. Das Stibaethyl vereinigt sich aber bei gewöhnlicher Temperatur nicht blos mit Sauerstoff, sondern auch mit Schwefel, Selen, Chlor, Brom, Iod unter bedeutender Wärmeentwicklung; es verbindet sich dabei constant mit 2 Atomen der genannten Elemente.

Stibaethyloxyd, $C_{12}H_{15}Sb . O_2$, bildet sich bei der Verbrennung des Stibaethyls neben der unten beschriebenen Aethylstibylsäure; durch Aether wird es von letzterer getrennt, bildet eine zähe, durchsichtige, farblose, durchaus amorphe Masse, löslich in Wasser, Alkohol und Aether, von sehr bitterm Geschmacke, erregt kein Erbrechen, luftbeständig, nicht flüchtig; sehr stark erhitzt verbrennt es mit leuchtender Flamme; spec. Gew. bei $+ 16^0 = 1{,}3244$, siedet bei $158{,}5^0$, spec. Gew. des Gases $= 7{,}438$; durch Kalium wird es reducirt unter Abscheidung unveränderten Stibaethyls; durch rauchende Salpetersäure wird es unter Feuererscheinung zersetzt, von verdünnter unverändert aufgelöst; in concentrirter Schwefelsäure unverändert löslich; durch die Wasserstoffsäuren wird es in die entsprechende Chlor-, Brom- oder Iodverbindung übergeführt; mit Schwefelwasserstoff bildet es das Sulphuret. Mit den meisten Mineralsäuren giebt es krystallisirbare, leicht lösliche Salze von sehr bitterm Geschmacke; das schwefelsaure und salpetersaure Salz enthalten kein Krystallwasser.

Chlorstibaethyl, $C_{12}H_{15}Sb . Cl_2$ (vielleicht $C_4H_5Sb . 2 C_4H_5Cl$), durch unmittelbare Vereinigung von Chlor und Stibaethyl erhalten; farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, spec. Gew. bei $+ 17^0 = 1{,}540$, riecht terpentinartig, schmeckt bitter, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, bei — 12^0 noch flüssig; concentrirte Schwefelsäure entwickelt daraus salzsaures Gas.

Bromstibaethyl, $C_{12}H_{15}Sb . Br_2$, durch Vermischen einer alkoholischen Stibaethyllösung mit einer alkoholischen Bromlösung gewonnen, ist eine farblose Flüssigkeit, bricht das Licht stark, spec. Gewicht bei $17^0 = 1{,}953$, erstarrt bei — 10^0 krystallinisch, riecht unangenehm terpentinartig, bewirkt heftiges Niesen, unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, nicht flüchtig; Chlor scheidet Brom aus, Schwefelsäure Bromwasserstoffsäure; verbrennt mit weisser Flamme.

Iodstibaethyl, $C_{12}H_{15}Sb . I_2$, durch unmittelbare Vereinigung im Wasser oder Weingeist erhalten, bildet farblose Krystalle von stark bitterm Geschmack, in Wasser, Weingeist und Aether löslich, schmilzt bei $70{,}5^0$ zu einer farblosen Flüssigkeit; gegen Chlor, Brom, Schwefelsäure, Metallsalze verhält seine Lösung sich ganz wie die Iodkaliumlösung; bei höherer Temperatur zersetzt es sich.

Schwefelstibaethyl, $C_{12}H_{15}Sb . S_5$; Schwefel vereinigt sich mit Stibaethyl unmittelbar unter Wasser; silberglänzende Krystallmasse von schwach mercaptanähnlichem Geruche, bitterm Geschmacke, in Wasser und Weingeist leicht löslich, schwer in kaltem, leicht in heissem Aether, schmilzt über 100° zu einer farblosen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit, zersetzt sich bei höherer Temperatur; durch Kalium wird es sogleich reducirt, verdünnte Säuren entwickeln daraus Schwefelwasserstoff, gegen Metallsalze verhält es sich ganz wie eine Schwefelleberlösung.

Selenstibaethyl, $C_{12}H_{15}Sb . Se_2$, Krystallisation und übrige Eigenschaften dem Schwefelstibaethyl durchaus ähnlich.

Cyanstibaethyl, aus Cyanquecksilber und Schwefelstibaethyl dargestellt, hat anfangs alle Eigenschaften eines löslichen Cyanmetalls, verliert aber dieselben allmählich, so dass eine Umlagerung in seinen Elementen stattfinden muss.

Unter gewissen Verhältnissen bildet sich *Aethylstibyl*, C_4H_5Sb, welches sich mit 5 At. Sauerstoff, Chlor, Schwefel verbinden lässt.

Zinkaethyl, $C_4H_5Zn . HO$, entsteht bei der Zersetzung von Iodaethyl durch Zink; dieser Körper ist dem Zinkmethyl höchst ähnlich, er ist nur weniger flüchtig und giebt bei der Zersetzung durch Wasser Zinkoxyd und Methylgas.

Bismaethyl, *Wismuthaethyl*, $C_{12}H_{15}Bi = Ae_3Bi$, entsteht durch Einwirkung von Iodaethyl auf Wismuthkalium und bildet ein wasserhelles, dünnflüssiges Liquidum von 1,82 spec. Gew., von höchst unangenehmem Geruche und widerlich brennendem Geschmacke, stösst an der Luft dicke, gelbe Dämpfe aus und entzündet sich unter schwacher Explosion; von rauchender Salpetersäure wird es unter Feuererscheinung und Explosion zersetzt; in Chlorgas verbrennt es unter Abscheidung von Kohle. In Wasser ist es unlöslich, schwer löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol; schon bei 50° kommt es zum Sieden, dabei entweicht wismuthfreies Gas und metallisches Wismuth bleibt zurück; über 160° explodirt es. Dieser Körper vereinigt sich mit Brom und Iod so wie mit Salpetersäure zu Salzen.

Telluraethyl, C_4H_5Te, wird durch Destillation von Tellurnatrium mit schwefelsaurem Aethyloxyd-Baryt gewonnen, ist eine gelbrothe Flüssigkeit, schwerer als Wasser, von widrigem Geruche, siedet bei 100° und zersetzt sich an der Luft, durch Salpetersäure wird es in salpetersaures Telluraethyloxyd verwandelt.

Telluraethyloxyd, C_4H_5TeO, wird aus dem schwefelsauren Salze durch Barythydrat oder aus dem Oxychlorür durch Silberoxyd erhalten, aber schon beim Verdunsten zersetzt sich dasselbe; die Lösung reagirt stark alkalisch.

Telluraethylchlorür, C_4H_5TeCl, entsteht, wenn man das oben erwähnte Hydrat mit Salzsäure versetzt; es scheidet sich dann als schweres, ölartiges, in Wasser unlösliches Liquidum aus. Setzt man zu demselben Ammoniak, so scheidet sich beim Verdunsten das Telluraethyloxychlorür, $C_4H_5TeO + C_4H_5TeCl$, in glänzenden, farblosen, sechsseitigen Prismen aus, die in heissem Alkohol löslich sind und beim Erhitzen sich zersetzen.

Telluraethylbromür, C_4H_5TeBr, bildet ein blassgelbes, geruchloses Oel, aus welchem Ammoniak das *Oxybromür*, $AeTeO + AeTeBr$, erzeugt, welches in farblosen, glänzenden Prismen krystallisirt.

Telluraethyliodür, $AeTeI$, bildet einen schön orangegelben Niederschlag, schmilzt bei 50° zu einem rothgelben Liquidum und bildet nach dem Erkalten eine grossblättrig krystallinische Masse. Es ist in heissem Alkohol löslich und krystallisirt daraus in orangegelben Prismen. Bei höherer Temperatur wird es zersetzt; durch Ammoniak wird daraus das *Oxyiodür*, $AeTeO + AeTeI$, dargestellt, welches blassgelbe, durchsichtige, Prismen bildet.

Salpetersaures Telluraethyloxyd, $AeTeO \,.\, NO_5$, bildet eine farblose, krystallinische, in Wasser lösliche Masse.

Schwefelsaures Telluraethyloxyd, $AeTeO \,.\, HO + AeTeO \,.\, SO_3$, krystallisirt in kleinen Prismen, in Wasser leicht löslich.

Oxalsaures Telluraethyloxyd, $AeTeO \,.\, HO + AeTeO \,.\, C_2O_3$, krystallisirt in Gruppen prismatischer Nadeln, schwerlöslich in Wasser, zersetzt sich beim Erhitzen.

Selenaethyl, C_4H_5Se, verhält sich ganz ähnlich dem Telluraethyl und wird durch Salpetersäure ebenfalls in eine Sauerstoffbase verwandelt.

Zinnaethyle. Durch Einwirkung von Iodaethyl auf Zinnnatrium entstehen eine Menge Körper, in welchen das Zinn mit Aethyl in mannigfachen Proportionen verbunden ist; diese Verbindungen bilden aber nicht, wie das Stibaethyl u. s. w. eine dem Ammoniak analoge Reihe, in welchen der Stickstoff durch das Metall und der Wasserstoff durch die entsprechenden Aethylatome vertreten ist, sondern in ihnen vertritt viel mehr das Zinn die Stelle des Kohlenstoffs verschiedener Kohlenwasserstoffe, deren Wasserstoffatome werden aber durch die entsprechende Zahl Aethylatome vertreten; so hat man

Metylenstannaethyl	Sn_2Ae_2	entspr. dem	Metylen	C_2H_2.
Elaylstannaethyl	Sn_4Ae_4	- -	Elayl	C_4H_4.
Acetstannaethyl	Sn_4Ae_3	- -	Acetyl	C_4H_3.
Methstannaethyl	Sn_2Ae_3	- -	Methyl	C_2H_3.
Aethstannaethyl	Sn_4Ae_5	- -	Aethyl	C_4H_5.

Aus dem Producte der Einwirkung von Iodaethyl auf Zinnnatrium werden die Radicale meist mit ihren Iodverbindungen durch Aether ausgezogen. Während die Iodverbindungen selbst im wässrigen Weingeist leicht löslich sind, werden die Radicale selbst von absolutem Alkohol nicht gelöst.

Die Radicale sind bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssig, in Wasser völlig unlöslich, Geruch nicht sehr hervorstechend, etwa faulenden Früchten ähnlich; zwischen den Fingern gerieben tritt der Zinngeruch sehr hervor, von scharf brennendem Geschmacke; sie rauchen und entzünden sich nicht an der Luft, angezündet brennen sie mit stark leuchtender Flamme unter Funkensprühen und Entwicklung weissen Rauches. An der Luft verwandeln sie sich allmählich in Oxyde.

Die Oxyde bilden entweder weisse, amorphe, in Wasser, Weingeist und Aether unlösliche Pulver oder syrupdicke Massen, welche nach einiger Zeit krystallisiren, sich schwer in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether lösen. Die erstern geben mit Säuren krystallisirbare Salze, die fast geruch-

los sind, durch Ammoniak werden diese aus ihren Salzlösungen gefällt. Die zweite Classe der Oxyde, welche in Alkohol u. s. w. löslich sind, Sn_2Ae_3 und Sn_4Ae_5, treiben das Ammoniak aus seinen Salzen aus und reagiren stark alkalisch; ihre Haloïde (Verbindungen mit Chlor u. s. w.) sind flüssig und haben einen äusserst intensiven, dem Senföl ähnlichen Geruch.

Sämmtliche Radicale entzünden sich auf Zusatz einiger Tropfen rauchender Salpetersäure unter Explosion; mit verdünnter Salpetersäure liefern sie unter Entwicklung von Stickstoffoxyd salpetersaure Salze; die Wasserstoffsäuren werden von ihnen unter Wasserstoffentwicklung zersetzt, wobei die entsprechenden Haloïde gebildet werden.

Stannaethyl, SnAe, eine ölige Flüssigkeit, bei — 12° noch nicht fest, spec. Gew. bei 15° = 1,558. *Stannaethyloxyd*, (SnAe) O, weisses, geschmack- und geruchloses Pulver, nicht flüchtig; die Salze desselben sind krystallisirbar, geruchlos, in Aether schwerlöslich, leicht in Wasser und Weingeist, werden durch Ammoniak zersetzt. *Chlor-*, *Brom-* und *Iodstannaethyl* bilden nicht nur grosse, schöne Krystalle, sondern sind auch sublimirbar.

Metylenstannaethyl, Sn_2Ae_2, kann nicht isolirt dargestellt werden, bildet ein aus seinen Salzen durch Ammoniak fällbares Oxyd, die Haloïdsalze sind krystallisirbar.

Elaylstannaethyl, Sn_4Ae_4, farblose, ölige Flüssigkeit, spec. Gew. = 1,410; sein Oxyd ist ein schneeweisses, amorphes Pulver, welches aus seinen Verbindungen durch Ammoniak gefällt wird, unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Weingeist und Aether, scheidet sich aus diesen Lösungen aber wieder amorph aus. Die Salze werden aus weingeistiger Lösung durch Wasserzusatz gefällt; im trocknen Zustande fühlen sie sich fettig an, haben einen schwachen Geruch. *Brom-*, *Chlor-* und *Iodelaylstannaethyl* krystallisiren in rhombischen Tafeln.

Acetstannaethyl, Sn_4Ae_3, ist noch nicht ganz rein erhalten worden; sein Oxyd wird durch Ammoniak aus der Iodverbindung als weisses, amorphes Pulver ausgeschieden, welches wie die beiden vorerwähnten Oxyde in überschüssiger Kalilauge löslich ist. Die Salze sind krystallisirbar, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, nicht in Aether.

Methstannaethyl, Sn_2Ae_3; dieses sowie das Aethstannaethyl sind farblos; beide haben gemengt ein spec. Gew. = 1,320 und sind flüchtig, wodurch sie sich von allen vorhergehenden unterscheiden. Das Oxyd, $(Sn_2Ae_3)O$, bildet säulenförmige, durchsichtige Krystalle, welche unter 100° schmelzen und sich allmählich verflüchtigen; diese Krystalle sind das Hydrat dieses Oxyds, welches in Wasser schwerlöslich ist, aber leicht in wasserhaltigen Weingeist und auch in Aether; es treibt aus Ammoniaksalzen das Ammoniak aus und bläut rothes Lakmus; an der Luft zieht es schnell Kohlensäure an; seine Salze sind ausser den salpetersauren, leicht krystallisirbar, und lösen sich sämmtlich in Weingeist und Aether. *Chlor-*, *Brom-* und *Iodmethstannaethyl* sind farblose, stark lichtbrechende, intensiv nach Senföl riechende Flüssigkeiten, die sich unzersetzt destilliren lassen.

Aethstannaethyl, Sn_4Ae_5, sehr ähnlich dem vorigen Radicale, bildet aus Salzen ausgeschieden mit Sauerstoff ein krystallisirbares *Oxydhydrat*, $(Sn_4Ae_5)O$, welches sich ganz wie das Oxydhydrat des Methstannaethyls verhält. Ganz ähnlich verhalten sich auch die Sauerstoffsalze und ihre Haloïdverbindungen.

Aetherol. Aetherin. Weinöle.

Erhitzt man in einer Retorte eine concentrirte Lösung von doppelt schwefelsaurem Aethyloxyd oder ein trocknes Doppelsalz dieser Art, so erhält man in der Vorlage eine ölartige Flüssigkeit, schwefelsaures Aethyloxyd-Aetherol, *aetherschwefelsaures Aetherol*, *schweres Weinöl*, $AeO . SO_3 + C_4H_4 . SO_3$. Derselbe Körper bildet sich auch, wenn wasserfreie Schwefelsäure mit wasserfreiem Aether in Berührung gebracht wird ($4 SO_3 + C_{12}H_{15}O_3 = C_4H_5O . HO . 2 SO_3 + C_8H_9O . 2 SO_3$). Man bereitet die fragliche Verbindung am besten durch Erhitzen eines schwefelsauren Aethyloxydsalzes mit ungefähr der gleichen Menge gebranntem Kalk, wobei jedoch die Temperatur nicht 280° übersteigen darf.

Die destillirte, durch Schwefelsäure vom Alkohol befreite Flüssigkeit ist farblos, ölartig, schwerer als Wasser, von durchdringendem, aromatischem Geruch und der Pfeffermünze ähnlichem, kühlendem Geschmack; sie lässt sich im wasserfreien Zustande bei 280° unzersetzt verflüchtigen, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben; Kalium erhält sich darin bei gewöhnlicher Temperatur unverändert.

Erhitzt man das schwefelsaure Aethyloxyd-Aetherol mit Wasser oder bringt es mit einer wässrigen Alkalilösung in Berührung, so entsteht doppelt schwefelsaures Aethyloxyd und schwefelsäurefreies Aetherol, *leichtes Weinöl*, C_4H_4(?). Letzteres bildet, nachdem es über Chlorcalcium entwässert worden ist, eine farblose, ölartige Flüssigkeit von aromatischem Geruch; es leitet Elektricität nicht, spec. Gew. 0,921, verdickt sich bei — 25° und erstarrt bei — 35°, kocht bei + 280°, löst sich leicht in Aether und Alkohol, nicht in Wasser, lässt sich mit concentrirter Schwefelsäure in jedem Verhältnisse mischen.

Aus dem Aetherol scheiden sich bei längerm Stehen in der Kälte Krystalle von Aetherin, *Weinölkampfer* (dem ölbildenden Gase polymer) ab, welche, in Aether umkrystallisirt, lange, glänzende, harte Prismen bilden, die geschmacklos sind und zwischen den Zähnen knirschen, bei 110° schmelzen, bei 260° sublimiren und sich in Alkohol und Aether, aber nicht in Wasser lösen.

Weinöl, oleum vini, wird auch der bei der frühern unvollkommnen Aetherbereitung sich bildende ölartige Körper genannt, der ein Gemenge mehrerer Kohlenwasserstoffarten zu sein scheint.

Zersetzungsproducte des Aethyloxyds und seiner Verbindungen.

Setzt man Alkoholdämpfe fein vertheiltem Platin und der Luft aus, so bildet sich neben Aldehyd, Essigsäure und Essigaether eine Verbindung von Aethyloxyd mit Acetyloxydhydrat, das sogenannte Acetal, *Sauerstoffaether*, $C_8H_9O_3$. Die durch jene Einwirkung von Platinschwarz auf Alkohol erhaltene und über Chlorcalcium rectificirte Flüssigkeit wird so destillirt. dass man erst dann das Uebergehende auffängt, wenn der Siedepunkt der Flüssigkeit auf 94^0 gestiegen ist; das alsdann Ueberdestillirende ist Acetal, eine farblose, dünne Flüssigkeit von einem dem Ungarwein ähnlichen Geruch, spec. Gew. $= 0,823$, siedet bei $95,2^0$, in Wasser und Alkohol löslich; mit ätzenden Alkalien digerirt scheidet es braunes Aldehydharz ab.

Letzteres ist der Grund, warum man es jetzt für eine Verbindung von Acetyloxydhydrat mit Aethyloxyd $= C_4H_5O + C_4H_4O_2$ und nicht mehr, wie früher, für basisch essigsaures Aethyloxyd $+ 3\ C_4H_5O + C_4H_3O_3$ ansieht.

Wenn Chlor ohne Concurrenz von Wasser oder andern alterirenden Umständen auf eine Aethylverbindung einwirkt, so verdrängt es meist den Wasserstoff schrittweise, indem es sich an dessen Stelle substituirt. Ist dagegen zu gleicher Zeit noch Wasser vorhanden, so wird dieses gewöhnlich mit zerlegt, und an die Stelle des dem Aethyl entzogenen Wasserstoffs tritt der Sauerstoff des Wassers, aber kein Chlor. So ist es Malaguti und Regnault gelungen, folgende Verbindungen herzustellen: *aus Aether und Chlor:*

$$C_4H_5\ O = \text{Aether}$$
$$C_4H_4Cl\ O$$
$$C_4H_3Cl_2O$$
$$C_4\ Cl_5O;$$

aus Chloraethyl und Chlor:

$$C_4H_5Cl$$
$$C_4H_4Cl_2$$
$$C_4H_3Cl_3$$
$$C_4H_2Cl_4$$
$$C_4H\ Cl_5$$
$$C_4\ Cl_6.$$

Wirkt Chlor auf Alkohol, so wird zunächst das Wasser zersetzt, und es bildet sich Aldehyd ($C_4H_5O + HO + 3\ Cl = 3\ HCl + C_4H_3O_2$); durch Zersetzung des Aldehyds werden dann Chloral und andre Zersetzungsproducte gebildet. Ist

der Alkohol wasserhaltig, so wird durch das Chlor noch mehr Wasser zersetzt und das Aldehyd oder Aethyloxyd noch höher oxydirt und in Essigsäure verwandelt; zu gleicher Zeit müssen sich aber auch hier wieder verschiedene Producte bilden, die durch Einwirkung der Zersetzungsstoffe auf einander entstehen; die einfache Bildung der Art ist ein essigsaures Aethyloxyd neben vielen andern chlorhaltigen und chlorfreien Stoffen.

Der stark gechlorte Aether, C_4Cl_5O, krystallisirt in regelmässigen Oktaëdern, spec. Gew. bei $14^0 = 1,90$, schmilzt bei 69^0 und siedet bei 300^0, wo er sich in Oxalchlorid C_2Cl_3 und sogenanntes Chloraldehyd $= C_2Cl_2O$ zersetzt.

Chloral, $C_4HCl_3O_2$, das Endproduct der Einwirkung des Chlors auf Alkohol, kann auch durch Erwärmen von Zucker oder Stärke mit Salzsäure und Braunstein hervorgebracht werden; ölartige, dünne Flüssigkeit von angenehmem, durchdringendem Geruch, reizt die Augen zu Thränen, von ätzendem Geschmack, spec. Gew. bei $18^0 = 1,502$, siedet bei 94^0 und destillirt unverändert, in Alkohol und Aether löslich.

In Wasser löst sich das Chloral anfangs auf, erstarrt aber damit nach einigen Augenblicken zu einer Masse von Krystallnadeln, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind; dies ist Chloralhydrat $= C_4HCl_3O_2 + 2HO$; die wässrige Lösung wirkt nicht auf Pflanzenfarben, fällt Silberlösung nicht und verändert sich nicht beim Kochen mit Quecksilberoxyd.

Durch Behandlung des Chloralhydrats mit Schwefelsäure bildet sich Chloralid, $C_{10}H_2Cl_6O_6$, ein krystallinischer, in Wasser unlöslicher, in Aether und Alkohol löslicher Körper.

Theorie der Aetherbildung.

Nachdem die Zusammensetzung des Alkohols und des Aethers genauer eruirt worden war, und eine Vergleichung derselben ergab, dass der letztere gerade 1 At. Wasser weniger enthalte als der Alkohol, so lag keine Ansicht über die Entstehung des Aethers aus Schwefelsäure und Alkohol näher, als die, dass dem Alkohol durch die Schwefelsäure vermöge ihrer grossen Verwandtschaft zum Wasser dies eine Atom Wasser entzogen und so der Aether gebildet werde. Allein sehr bald fand man, dass sich die Aetherbildung nicht auf eine so einfache Weise erklären lasse, da Substanzen, wie die ätzenden Alkalien, Chlorcalcium, salpetersaurer Kalk, Chlormagnesium und andere, die sich durch ihre grosse Verwandtschaft zum Wasser auszeichnen, aus dem Alkohol keinen Aether zu bilden vermögen.

Als daher Hennel dargethan hatte, dass sich bei der Aetherbereitung immer *Weinschwefelsäure* bilde, diese aber keine Unterschwefelsäure enthalte und bis zu einer Temperatur zwischen 126^0 bis 160^0 erhitzt, Aether entwickle: leitete er die Entstehung des Aethers daher, dass ein Theil Schwefelsäure sich mit dem Aethyloxyd des Alkohols zu Weinschwefelsäure, ein anderer Theil aber mit dem Wasser verbinde und nun

erst durch Zersetzung der Weinschwefelsäure in höherer Temperatur der Aether als Zersetzungsproduct jener Säure auftrete.

Später lehrten indessen vielfältige Versuche, dass eine und dieselbe Quantität Schwefelsäure bei Zuführung immer frischen Alkohols fortwährend von Neuem den Alkohol in Aether umwandeln konnte; namentlich zeigte Mitscherlich, dass, wenn Alkohol und Schwefelsäurehydrat in einem solchen Verhältnisse gemischt wurden, dass die Flüssigkeit gegen 140° kochte, auf Zuführung neuen Alkohols dieselbe Quantität Schwefelsäure zur Bereitung einer unendlichen Menge Aether dienen konnte und dass dabei in einer sorgfältig abgekühlten Vorlage sich mit dem Aether Wasser in einem solchen Verhältnisse condensire, wie diese Körper im Alkohol enthalten sind. Mitscherlich schreibt daher die Entstehung des Aethers aus Alkohol und Schwefelsäure einer *Contactwirkung* oder der *katalytischen Kraft* von Berzelius zu.

Liebig, der eine sehr grosse Anzahl lehrreicher Versuche über die Aetherbildung angestellt hat, nahm die Hennel'sche Ansicht wieder auf und erklärt das gleichzeitige Uebergehen von Wasser und Aether dadurch, dass Wasser aus der verdünnter gewordenen Schwefelsäure, vermöge seiner Tension, mit dem Aetherdampfe verdunste, und dass deshalb die rückständige Schwefelsäure allerdings im Stande sei, noch einige Zeit hindurch Aether und Alkohol zu erzeugen.

Noch sind indessen die Acten über die Entstehung des Aethers aus jenen Substanzen keineswegs geschlossen; so tritt z. B. Rose der hier nur kurz angedeuteten Ansicht Liebig's über die Aetherbildung bei, schreibt aber die Zersetzung der Weinschwefelsäure nicht blos der zur Aetherbildung nöthigen, höhern Temperatur zu, sondern auch der Verwandtschaft des Wassers zur Schwefelsäure, wornach das Aethyloxyd als schwächere Base vom Wasser, das hier als stärkere Basis auftrete, ausgetrieben werde.

In jüngster Zeit ist eine neue Theorie der Aetherbildung aufgetaucht, welche einigen Versuchen nach sehr viel Ansprechendes hat, die aber leider unsre bisherige Methode, die chemischen Formeln nach Aequivalenten zu schreiben, und zum Theil auch die jetzt am meisten gebräuchliche Anschauungsweise der Zusammensetzung vieler chemischen Stoffe völlig umzustossen droht. Der Alkohol ist nach dieser Ansicht nicht Aethyloxydhydrat = $C_4H_6O_2$, sondern ein eigenthümlicher Körper, der das der Formel: C_2H_3O entsprechende Atomgewicht hat; er enthält also nur 1 Atom

Sauerstoff; denn wird Kaliumalkohol mit Iodaethyl oder trocknem aetherschwefelsaurem Kali behandelt, so wird gewöhnlicher Aether erhalten, was nicht sein könnte, wenn der Alkohol 2 At. Sauerstoff enthielte. Indessen liesse sich, wenn man in der Alkoholkaliumverbindung Aether und Kali annimmt (= C_4H_5O . KO), die Bildung von Aether auf folgende Art nach unsrer gewöhnlichen Anschauungsweise erklären: $C_4H_5O . KO + C_4H_5I = KI + 2\ C_4H_5O$ und $C_4H_5O . KO + C_4H_5O . KO . 2\ SO_3 = 2\ KO . SO_3 + 2\ C_4H_5O$. Man erwartet diesen Formeln nach, dass sich in dem einen, wie in dem andern Falle 2 Aeq. Aether bilden; wenn man daher dem Iodaethyl Iodmethyl oder dem schwefelsauren Aethyloxyd-Kali schwefelsaures Methyloxyd-Kali substituirt, so müsste, wenn die obigen Formeln der genaue Ausdruck für die wirkliche Umwandlungsweise wären, in beiden Fällen neben 1 Aeq. Aether 1 Aeq. Methyloxyd entstehen; dies ist aber eben nicht der Fall, sondern es bildet sich eine ganz neue Aetherart, deren Zusammensetzung = C_3H_4O gefunden wurde. Dies ist einer der Hauptgründe, weshalb man die bisherige Ansicht, dass der Alkohol Aethyloxydhydrat, also = $C_4H_6O_2$ sei, verlassen und das Atomgewicht desselben nur halb so gross (entsprechend der Formel C_2H_3O) annehmen zu müssen glaubt. Die Bildung dieser und anderer auf ähnliche Weise (z. B. aus Kaliumalkohol und Iodamyl) gewonnener Aetherarten scheint also allerdings dafür zu sprechen, dass der Alkohol und die übrigen bisher für Halidbasenhydrate gehaltenen Körper nur 1 At. Sauerstoff enthalten und ihr bisheriges Atomgewicht halbirt werden müsse. Die Bildung von Aether aus Kaliumalkohol und Iodaethyl oder schwefelsaurem Aethyloxydkali müsste also nach folgenden Formeln aufgefasst werden: $C_2H_{2^1/_2}K_{^1/_2}O + C_2H_{2^1/_2}I_{^1/_2} = {^1/_2}\,KI + (C_2H_{2^1/_2})_2O$ und $C_2H_{2^1/_2}K_{^1/_2}O + K_{^1/_2}C_2H_{2^1/_2}O . SO_3 = KO . SO_3 + (C_2H_{2^1/_2})_2O$, und endlich die Bildung des neuen Aethers: $C_2H_{2^1/_2}K_{^1/_2}O + CH_{1^1/_2}I_{^1/_2} = {^1/_2}\,KI + C_2H_{2^1/_2} . CH_{1^1/_2} . O = C_3H_4O$. Man stellt sich nun bei der gewöhnlichen Darstellungs- und Bildungsweise des Aethers aus Alkohol, die Schwefelsäure analog dem Iodwasserstoff, als Sulphanwasserstoff = $H . SO_4$ vor; es bildet sich erwiesener Maassen zunächst Weinschwefelsäure, diese denkt man sich = $H_{^1/_2} . C_2H_{2^1/_2} . SO_4$, so dass also die Hälfte des Wasserstoffs der Schwefelsäure durch den Kohlenwasserstoff $C_2H_{2^1/_2}$ ersetzt wird; beim Erhitzen zerlegt sich diese Verbindung $H_{^1/_2} . C_2H_{2^1/_2} . SO_4$ in $H . SO_4 + C_2H_2$; dieser Kohlenwasserstoff bildet mit Alkohol Aether, denn $C_2H_2 + C_2H_3O = C_4H_5O$. Sollte diese an sich sehr ansprechende Theorie sich noch durch weitere Forschungen bewähren, so

möchte sie zugleich mehr als einen Grund enthalten, der uns zum Aufgeben der Aequivalentformeln und zur Rückkehr zu den Atomen veranlassen würde.

Aethen, C_4H_4, *Aceten*, *Aetherin*, ist derselbe Körper, den wir bereits S. 39 als *Kohlenwasserstoff im Maximo des Kohlenstoffs*, *ölbildendes Gas* oder *Elaylgas* kennen gelernt haben; er ist nicht, wie Berzelius annahm $= C_2H_2$ zusammengesetzt, sondern, wie Liebig und Regnault zuerst wahrscheinlich gemacht, eine Verbindung des Kohlenwasserstoffs: C_4H_3 mit Wasserstoff. Wird nämlich das Oel des ölbildenden Gases mit weingeistiger Kalilauge behandelt, so bildet sich ein gasiger Körper von folgender Zusammensetzung: ($C_4H_4Cl_2 + KO = KCl + HO +$) C_4H_3Cl. Das *Oel des ölbildenden Gases* ist demnach ($C_4H_3Cl + HCl$. Da dieser Kohlenwasserstoff C_4H_3 dem hypothetischen Essigsäureradicale entspricht, so nannte man ihn auch *Aethylwasserstoff*, *Hydracetyl* oder *Aldehydenwasserstoff*; wird der Körper C_4H_3Cl mit Chlor behandelt, so bildet sich das sogenannte *Acetylchlorid*, $C_4H_3Cl_3$. Ausserdem spricht aber für diese Zusammensetzung des ölbildenden Gases nicht blos die Zerlegung des Alkohols durch concentrirte Schwefelsäure oder wasserfreie Phosphorsäure in Wasser und dieses Gas oder das Zerfallen des Aethyls in dasselbe und Aethylwasserstoff ($2\ C_4H_5 = C_4H_6 + C_4H_4$), sondern auch die Differenz in den Siedepunkten des Oels vom ölbildenden Gase (C_4H_3Cl . HCl) und des diesem homologen Chlorditetryls (C_8H_7Cl . HCl); diese Differenz beträgt $= 40^0$; da nun nach Kopp die Zunahme von C_2H_2 den Siedepunkt eines Körpers um ungefähr 20^0 erhöht, so würde die Erniedrigung der Siedetemperatur um 40^0 im Oele des ölbildenden Gases (dem Chlorditetryl gegenüber) auch ein Minus von 2 (C_2H_2) andeuten. Das Chlorditetryl siedet bei 125^0, das Oel des ölbildenden Gases bei 85^0, die homologen Körper C_6H_5Cl . HCl würden bei 105^0 und $C_{10}H_9Cl$. HCl bei 145^0 sieden.

Da das dem Kohlenwasserstoff C_4H_3 isomere Radical der Essigsäure nach der S. 265 angestellten Betrachtung wohl richtiger $= (C_2H_3)\frown C_2$ zu schreiben und auch in seinen Verbindungsverhältnissen nicht mit diesem identisch ist, so hat Kolbe zur Unterscheidung von dem Essigsäureradicale $(C_2H_3)\frown C_2$ dem Radicale C_4H_3 den Namen Vinyl beigelegt und das ölbildende Gas ist demnach Vinylwasserstoff, das Oel des ölbildenden Gases *Vinylchlorür-Chlorwasserstoff* u. s. w.

Wir werden in dem Folgenden noch eine Anzahl dem Vinylwasserstoff

homologer Körper kennen lernen; in dieser Reihe fehlt nur noch das niedrigste Glied, nämlich das Metylen oder eigentliche Elayl = C_2H_2. Wir kennen hiervon nämlich folgende:

Vinylwasserstoff .	$C_4\ H_3\ .\ H$
Propylen . . .	$C_6\ H_5\ .\ H$
Butylen	$C_8\ H_7\ .\ H$
Amylen	$C_{10}\ H_9\ .\ H$
Paramylen . . .	$C_{20}\ H_{19}\ .\ H$
Ceten	$C_{32}\ H_{31}\ .\ H$
Metamylen . . .	$C_{40}\ H_{39}\ .\ H$
Ceroten . . , .	$C_{54}\ H_{33}\ .\ H$
Melen	$C_{60}\ H_{59}\ .\ H$

Es ist bereits oben S. 290 erwähnt worden, dass man die organischen Radicale der Säuren zweiter Gruppe als Verbindungen von einem Doppelatom Kohlenstoff mit diesen Kohlenwasserstoffen als = $(C_nH_n)^\frown C_2$ betrachten könne. In vieler Hinsicht stehen aber diese Stoffe jenen Kohlenwasserstoffen nahe, die wir im Zusammenhange mit den organischen Säuren vierter Gruppe betrachteten, dem Benzol, Toluol u. s. w. (vergl. S. 301 und 375).

Wenn wir in dem Obigen eine dem Oelgas homologe Reihe von Kohlenwasserstoffen = $(C_2H_2)_n$ kennen gelernt haben, so würde sich aus dem Aethylwasserstoff, Amylwasserstoff u. s. w. eine dem Sumpfgas entsprechende Reihe construiren lassen; das Sumpfgas würde alsdann als Methylwasserstoff = C_2H_3 . H zu betrachten sein und somit würden die Verbindungen der Aetherradicale mit Wasserstoff die Glieder dieser Sumpfgasreihe bilden. Dass wir jedoch wegen der Schwierigkeit, das wahre Atomgewicht und die innere chemische Natur dieser Körper zu erkennen, noch weit davon entfernt sind, mit Sicherheit jedem einzelnen Kohlenwasserstoffe seine Stellung in dieser oder jener Reihe anzuweisen, das ist bereits oben S. 456 berührt worden.

Propyloxyd. C_6H_7O.

Im isolirten Zustande hat man weder diese Basis noch ihr sogenanntes Hydrat (d. h. also weder den Propylaether noch den Propylalkohol) dargestellt, obwohl es uns an Mitteln dazu nicht fehlt. So wird man sie z. B. erhalten, wenn man das oben (S. 383) beschriebene Propylamin mit salpetriger

Säure behandelt ($C_6H_9N + 2\,NO_3 = 2\,N + C_6H_7O\,.\,NO_3 + 2\,HO$); sie ist jedoch bis heute noch nicht dargestellt und untersucht worden.

Das Radical dieser Basis, Propyl, C_6H_7, hat man dagegen unter den Producten der Zerlegung buttersauren Kalis mittelst des galvanischen Stroms gefunden; es hat die Form eines aetherischen Oels. Im sogenannten Butyronitril (C_8H_7N) dürfte die Cyanverbindung dieses Radicals enthalten sein $= C_6H_7\,.\,C_2N$.

Propylen, C_6H_6, ist im reinen Zustande noch nicht dargestellt worden, man hat aber seine Gegenwart in dem Gasgemenge, welches beim Hindurchleiten von Fuselöl oder von Baldriansäure durch glühende Röhren entsteht, ziemlich bestimmt durch die Bildung von Körpern wie C_6H_5Cl und C_6H_5Br nachgewiesen. Ob vielleicht das Propylen die Wasserstoffverbindung des unten erwähnten Allyls (C_6H_5) ist, muss zur Zeit dahingestellt bleiben.

Valyloxyd. C_8H_9O.

Diese Basis steht zur Buttersäure in demselben theoretischen Verhältnisse, wie das Aethyloxyd zur Essigsäure und ist daher auch *Butyloxyd* genannt worden. Man kennt bis jetzt nur das Hydrat dieser Basis.

Valyloxydhydrat, *Butylalkohol*, $C_8H_9O\,.\,HO$, ist im Kartoffelfuselöl enthalten und wird daraus durch fractionirte Destillation zwischen 108 und 118° gewonnen; es bildet eine farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit, riecht weniger unangenehm als Amylalkohol, leichter als Wasser, siedet bei 112°, giebt beim Schmelzen mit Kali unter Wasserstoffentwicklung Buttersäure. Mit Schwefelsäure behandelt, liefert es doppelt schwefelsaures Valyloxyd, welches mit Kali ein in perlglänzenden Schuppen krystallisirbares Salz giebt $= KO\,.\,C_8H_9O + 2\,SO_3$.

Wie bereits oben erwähnt, lässt sich das Valeronitril ($C_{10}H_9N$) als Valylcyanid ($C_8H_9\,.\,C_2N$) ansehen.

Bei der Elektrolyse des baldriansauren Kalis bildet sich nämlich am positiven Pole ein Oel, aus welchem der fragliche Stoff durch vorsichtiges Erwärmen und nachherige Behandlung mit Wasser erhalten wird.

Das Valyl oder *Butyl*, C_8H_9, ist ein klares farbloses Oel, von angenehmem Geruche, fadem, hintennach brennendem Geschmacke, löst sich in Alkohol und Aether, aber nicht in Wasser, destillirt bei 108° unzersetzt, ist sehr entzündlich und verbrennt mit rusender Flamme; sein spec. Gewicht ist bei 18° = 0,694, das seines Dampfes = 4,053.

Valylen, *Butylen, Ditetryl*, C_8H_8, wurde zuerst durch Condensation des ölbildenden Gases erhalten; es bildet sich aber auch bei verschiedenen destructiven Processen, z. B. bei der trocknen Destillation der Fette und des Caoutchouks, bei der Elektrolyse baldriansauren Kalis u. s. w. Im letztern Falle gewinnt man es, wenn zwei Platinplatten die Elektroden bilden, an der

positiven gemengt mit Kohlensäure und Valyl, letztres wird durch Abkühlung und Alkohol, die Kohlensäure durch Kali entfernt.

Bei — 18° ist das Valylen flüssig, siedet aber schon unter 0°, von durchdringendem, aetherartigem Geruche, spec. Gew. des Gases = 1,993; es lässt sich entzünden und verbrennt mit leuchtender, rusender Flamme, wird von Wasser wenig, etwas mehr von Alkohol absorbirt; aus letzterem wird es durch Wasser unter Aufbrausen ausgetrieben; Olivenöl nimmt ungefähr sein 6faches Volumen von diesem Gase auf; von Schwefelsäure wird es in sehr grosser Menge absorbirt und bildet damit eine gepaarte Unterschwefelsäure (wahrscheinlich $[C_8H_7]^\frown S_2O_5 . HO$). Dass auch dieser Körper als eine Verbindung von Wasserstoff mit einem Kohlenwasserstoffe $C_nH_{n=1}$ (also mit C_8H_7) anzusehen ist, geht aus seinem Verhalten zu Chlor hervor, mit welchem es eine farblose, ölartige (der des ölbildenden Gases sehr ähnliche) Verbindung bildet von der rationellen Zusammensetzung: $C_8H_7Cl . HCl$.

Amyloxyd. $C_{10}H_{11}O$.

Amyloxydhydrat, *Amylalkohol, Kartoffelfuselöl,* $C_{10}H_{11}O . HO$ (vielleicht richtiger $= C_5H_6O$) wird gewonnen, wenn das rohe Kartoffelfuselöl mit Wasser zur Entfernung des Weingeistes geschüttelt und dann einer fractionirten Destillation unterworfen wird; das bei 132° übergehende Destillat ist die reine Verbindung. Es ist ein leichtflüssiges, ölartiges Liquidum von widrigem Geruche und brennend scharfem Geschmacke, spec. Gew. bei 15° = 0,8184, erstarrt bei — 19°, siedet bei 132°, spec. Gew. des Gases = 3,19, ist in Wasser wenig, leicht in Alkohol und Aether löslich, lässt sich schwierig entzünden und verbrennt dann mit leuchtender rusender Flamme. Mit Platinschwamm und Sauerstoffgas in Berührung giebt dieser Körper Baldriansäure ($C_{10}H_{11}O . HO + 4 O = C_{10}H_9O_3 . HO + 2 HO$). Mit Salpetersäure digerirt liefert derselbe sogenanntes *Valerianaldehyd*, $C_{10}H_9O . HO$, wird er aber mit kalkhaltigem Kalihydrat erhitzt, so bildet er baldriansaures Alkali unter Wasserstoffentwicklung.

Das Amyloxyd, *Amylaether*, $C_{10}H_{11}O$, ist noch sehr wenig untersucht; wird das Fuselöl mit Schwefelsäure behandelt, so scheidet sich viel schwarze Masse ab und bildet sich schweflige Säure; durch Entfernung dieser Substanzen soll es rein erhalten werden. Nach einer andern Methode soll es gewonnen werden, wenn Amylchlorür mit einer alkoholischen Kalilösung im hermetisch verschlossenen Raume auf 100° erhitzt wird; im ersten Falle soll es ein farbloses bei 180° siedendes Oel sein, dessen spec. Gew. bei 22° = 0,779; im letztern Falle aber bei 110° sieden.

Neutrale Amyloxydsalze.

Kohlensaures Amyloxyd, $AmO . CO_2$, entsteht durch Zersetzung von chlorkohlensaurem Amyloxyd in der Wärme, bildet eine farblose Flüssigkeit, welche bei 224° siedet.

Kohlensaures Amyloxyd-Chlorkohlenoxyd, *chlorkohlensaures Amyloxyd*, $AmO . CO_2 + CO . Cl = C_{12}H_{11}O_4Cl$, ist rein und unzersetzt noch nicht erhalten worden; wird Phosgengas mit Amyloxydhydrat zusammengebracht, so fängt es beim Erwärmen schon an sich zu zersetzen.

Amylurethan, $C_{12}H_{13}NO_4$, entsteht aus dem unreinen chlorkohlensauren Amyloxyd durch Ammoniak ($C_{12}H_{11}O_4Cl + 2 H_3N = H_4NCl + C_{12}H_{13}NO_4$): es bildet eine krystallinische Masse, löslich in Alkohol, Aether und siedendem Wasser, aus dem es in seidenglänzenden irisirenden Nadeln krystallisirt, schmilzt bei 60° und destillirt bei 220° unzersetzt; beim Erhitzen mit Baryt zerfällt es in Kohlensäure, Ammoniak und reines Amyloxydhydrat.

Salpetrigsaures Amyloxyd, $AmO . NO_3$, aus Amylalkohol und salpetriger Säure erhalten; blassgelbes, beim Erwärmen tiefer gelb werdendes Liquidum, spec. Gew. des Gases = 4,03.

Kieselsaures Amyloxyd, $3 Am\Theta + SiO_3$, aus Amylalkohol und Kieselsuperchlorid erhalten, farbloses Liquidum von schwachem Geruch, spec. Gew. bei 20° = 0,868, in Alkohol und Aether löslich, entzündlich, siedet bei 324°, spec. Gew. des Gases 15,2 (?).

Borsaures Amyloxyd, $C_{10}H_{11}O . BO_3$, aus Borsuperchlorid und Amylalkohol dargestellt, flüssig, farblos, spec. Gew. bei 0° = 0,870, siedet bei 275°, spec. Gew. des Gases = 10,56, entzündlich.

Salpetersaures Amyloxyd, $C_{10}H_{11}O . NO_5$, wird aus Harnstoff, Salpetersäure und Amylalkohol dargestellt; farblose, ölartige, wanzenähnlich riechende Flüssigkeit, von süsslich brennendem Geschmack, spec. Gew. bei 10° = 0,994, kann nicht ohne Zersetzung verflüchtigt werden und explodirt beim Erhitzen heftig.

Cyanursaures Amyloxyd, $C_{10}H_{11}O . C_4N_2H_3O_5$, entsteht durch Einwirkung von Cyansäure auf Fuselöl, ist schön krystallisirbar, ähnlich dem Taurin, fettig anzufühlen, ohne Geruch und Geschmack, schmilzt und sublimirt bei 100° unverändert, unlöslich in Wasser, wohl aber in Alkohol und Aether.

Oxalsaures Amyloxyd, $C_{10}H_{11}O . C_2O_3$, durch Destillation von Amylalkohol und krystallisirter Oxalsäure; farblose Flüssigkeit von wanzenähnlichem Geruche, siedet bei 262°, spec. Gew. des Gases = 8,4.

Essigsaures Amyloxyd, $C_{10}H_{11}O . C_4H_3O_3$, aus 1 Fuselöl, 1 Schwefelsäure und 2 essigsaurem Kali erhalten, flüssig, farblos, dem Essigaether ähnlich riechend, leichter als Wasser, siedet bei 125°, spec. Gew. des Gases = 4,458; unlöslich in Wasser, wird durch Kali in Amylalkohol und Essigsäure zerlegt.

Baldriansaures Amyloxyd, $C_{10}H_{11}O . C_{10}H_9O_3$ (früher für *Valerianaldehyd* gehalten = $C_{10}H_{10}O_2$), entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Kartoffelfuselöl, ferner wenn Amylalkohol mit doppeltchromsaurem Kali und Schwefelsäure behandelt wird; ölige Flüssigkeit, leichter als Wasser, riecht nach Aepfeln, siedet bei 190°, spec. Gew. des Gases = 6,17.

Capronsaures Amyloxyd, $C_{10}H_{11}O . C_{12}H_{11}O_3$, farblose Flüssigkeit, von bitterm Geschmack, siedet bei 211°, leichter als Wasser, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Oxaminsaures Amyloxyd, $C_{10}H_{11}O + H_2N, C_2O_2 . C_2O_3$, entsteht durch Sättigen von saurem oxalsaurem Amyloxyd mit Ammoniakgas, krystallinisch, löslich in Alkohol, zerfällt durch Wasser in Amylalkohol und Oxaminsäure.

Saure Salze des Amyloxyds.

Doppeltschwefelsaures Amyloxyd, *Amyloxydschwefelsäure*, $C_{10}H_{11}O \, . \, SO_3 + HO \, . \, SO_3$, durch Vereinigung von gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure und Fuselöl erhalten; farblos, schwer krystallisirbar, schmeckt sauer und bitter, röthet Lakmus, zersetzt sich leicht, giebt mit Basen (auch mit Baryt) lösliche und meist krystallisirbare Doppelsalze, die sämmtlich bitter schmecken und seifenartig anzufühlen sind.

Doppeltphosphorigsaures Amyloxyd wird aus Phosphorchlorür und Amylalkohol erhalten, wobei sich gleichzeitig das neutrale Salz bildet; beide werden durch kohlensaures Natron getrennt; das neutrale Salz, $2\,C_{10}H_{11}O + PO_3 + HO$, bildet ein farbloses Liquidum von beissendem Geschmacke und fuseligem Geruche, spec. Gew. bei 19° = 0,976, verflüchtigt sich in hoher Temperatur unter theilweiser Zersetzung, reducirt Silberoxyd, wird an der Luft allmählich sauer.

Das saure Salz, $C_{10}H_{11}O \, . \, PO_3 + 2\,HO$, wird durch Salzsäure aus der Verbindung mit Natron getrennt, röthet Lakmus, wird durch Erhitzen zersetzt.

Doppeltborsaures Amyloxyd, $C_{10}H_{11}O \, . \, 2\,BO_3$, wird ganz ähnlich dem doppeltphosphorsauren Aethyloxyd gewonnen; klare, feste, gelbliche Masse, bei 20° in Fäden zu ziehen, schmeckt brennend, zersetzt sich über 300°; durch Wasser oder Luftfeuchtigkeit zerfällt es in Borsäure und Amylalkohol.

Doppeltoxalsaures Amyloxyd, $C_{10}H_{11}O \, . \, C_2O_3 + HO \, . \, C_2O_3$, bleibt bei der Darstellung des neutralen Salzes als ölige Flüssigkeit zurück, die mit Basen lösliche, krystallisirbare Salze giebt.

Doppeltweinsaures Amyloxyd, $C_{10}H_{11}O \, . \, C_4H_2O_5 + HO \, . \, C_4H_2O_5$, durch unmittelbare Vereinigung erhalten, syrupöse Flüssigkeit, von äusserst bitterm Geschmack, giebt mit Basen lösliche Doppelsalze.

Verbindungen des Amyls mit Elementen.

Amylchlorür, $C_{10}H_{11}Cl$, aus Phosphorchlorid und Fuselöl erhalten, farbloses Liquidum, von angenehm gewürzhaftem Geschmacke, siedet bei 102°, unlöslich in Wasser, entzündlich.

Amylbromür, $C_{10}H_{11}Br$, aus Phosphor, Brom und Fuselöl erhalten, farblose, stinkende Flüssigkeit, die sich im Sonnenlichte nicht verändert, mit Kali Amylalkohol ausscheidet.

Amyliodür, $C_{10}H_{11}I$, ähnlich dem Bromür erhalten, farblose Flüssigkeit, von schwachem aetherischem Geruche und scharfem beissendem Geschmacke; spec. Gew. bei 11,5° = 1.51113, siedet bei 146°; spec. Gew. des Gases = 6,675, röthet sich am Sonnenlichte unter Abscheidung von Iod.

Schwefelamyl, $C_{10}H_{11}S$, aus Amylchlorür und einfach Schwefelkalium erhalten; ölige Flüssigkeit, riecht ganz wie Knoblauchöl, siedet bei 216°, spec. Gew. des Gases = 6,3.

Zweifach Schwefelamyl, $C_{10}H_{11}S_2$, durch Destillation von schwefelsaurem Amyloxydkali mit zweifach Schwefelkalium erhalten; es scheint zwei Modificationen desselben zu geben: beide sind ölige Flüssigkeiten von penetrantem Geruch und Geschmack; das eine siedet bei 225° und ist blassgelb, das andre siedet bei 250°, ist lebhaft gelb und hat bei 18° 0,918 spec. Gew.

Amylsulphhydrat, *Amylmercaptan*, $C_{10}H_{11}S + HS$, aus schwefelsaurem Amyloxydkali und Kaliumsulphhydrat dargestellt; farblose, ölige Flüssigkeit, stark lichtbrechend, von Knoblauchgeruch, spec. Gew. bei 21° = 0.835, siedet bei 117°, spec. Gew. des Gases = 3,631, vereinigt sich unter starker Wärmeentwicklung mit Quecksilberoxyd zu einer krystallinischen Masse, wird

dieser Körper mit Salpetersäure behandelt, so liefert er die Sulphamylsäure $= C_{10}H_{11}S_2O_4$.

Amylbisulphocarbonat, *Amylxanthogensäure* (empirische Formel $= C_{12}H_{12}S_4O_2$), ähnlich der Xanthogensäure erhalten, bildet eine ölige Flüssigkeit, von unangenehmem Geruch, röthet Lakmus, brennt mit leuchtender Flamme, färbt die Haut gelb, giebt mit den meisten Basen Salze.

Amylcyanür, $C_{10}H_{11} . C_2N$, wird durch Destillation von 1 Th. Cyankalium mit 3 Th. amylschwefelsaurem Kali gewonnen; es bildet sich ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum von widerlichem Geruche, spec. Gew. bei 20° = 0,8061, schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich, siedet bei 146°, spec. Gew. des Gases = 3,333; durch Kochen mit weingeistiger Kalilauge bildet es Ammoniak und capronsaures Kali.

Amylrhodanür, $C_{10}H_{11} . C_2NS_2$; wird durch Destillation von schwefelsaurem Amyloxydkali mit Rhodankalium erhalten; weissgelbliches Oel von durchdringendem Knoblauchgeruch, siedet bei ungefähr 200°.

Amylwasserstoff, $C_{10}H_{11} . H$, bildet sich bei der Zersetzung von Amyliodür durch Zink und Wasser oder Zinkamalgam; es wird dadurch von den gleichzeitig gebildeten Amylen geschieden, dass letztres in Dampfform von Schwefelsäure absorbirt wird; es ist eine farblose, äusserst bewegliche Flüssigkeit, von dem Chloroform ähnlichem, angenehmem Geruche, die leichteste bis jetzt bekannte Flüssigkeit = 0,6385 spec. Gew. bei 14,2°, bleibt bei — 24° flüssig, siedet bei + 30°, leicht entzündlich, mit blendendweisser Flamme verbrennend; ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Wird Amyliodür mit Zinkamalgam in einem verschlossenen, sauerstofffreien Raume erhitzt, so bilden sich ölige Stoffe, von welchen zwei (Amylen und Amylwasserstoff) im Wasserbade abdestillirt werden, während das letzte Drittel, die schwerer flüchtige Flüssigkeit, bei der Destillation einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des Amyls giebt.

Derselbe Körper bildet sich auch bei der Zersetzung von capronsaurem Kali mittelst des galvanischen Stroms.

Das Amyl, $C_{10}H_{11}$, ist eine farblose, limpide Flüssigkeit von schwach aetherischem Geruche und brennendem Geschmacke, bei 30° dick und ölartig, spec. Gew. bei 11° = 0,7704, siedet bei 155°, lässt sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht entzünden; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, spec. Gew. des Gases = 4,8989, wird weder durch Kalium noch durch rauchende Schwefelsäure zersetzt, wohl aber durch rauchende Salpetersäure.

Zinkamyl, $C_{10}H_{11}Zn$, entsteht, wenn Iodamyl durch Zink bei 180° zersetzt wird; es ist eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit, welche an der Luft raucht, ohne sich jedoch zu entzünden; durch Wasser zerfällt es in Zinkoxyd und Amylwasserstoff.

Amylen, auch *Valeren* genannt, $C_{10}H_{10}$ (theoret. Formel $C_{10}H_9 . H$) bildet sich bei der trocknen Destillation amylschwefelsauren Kalks, bei der Behandlung von Fuselöl mit Chlorzink, besonders aber bei der Zerlegung des Amyliodürs durch Zink oder besser noch durch Zersetzung desselben mit Zinkamalgam bei 180° in einer an beiden Enden zugeschmolzenen Glasröhre (2 At. sich hierbei bildendes Amyl zerfallen in Amylwasserstoff und Amylen: $C_{20}H_{22} = C_{10}H_{12} + C_{10}H_{10}$). Schon bei 80° destillirt das Amylen vom Amyl und Amylwasserstoff ab.

Das Amylen ist ein leicht bewegliches Liquidum, von unangenehmem, faulem Kohl ähnlichem Geruche, welches bei 35 oder 39° siedet, spec. Gewicht des Dampfes 2,68, wird von Schwefelsäure sowie von Antimonchlorid absorbirt.

Paramylen, $C_{20}H_{20}$, bildet sich namentlich bei Einwirkung von Phosphorsäure auf Amyloxydhydrat, aber auch dann, wenn Amyloxydhydrat mit Chlorzink wiederholt und im Ueberschuss behandelt wird; farbloses Oel, leichter als

Wasser, siedet bei 160°, von eigenthümlich aromatischem Geruche, spec. Gew. des Dampfes = 4,9.

Metamylen, $C_{40}H_{40}$, bildet sich zugleich mit dem Paramylen, noch nicht rein dargestellt, siedet zwischen 160 und 300°.

Caproyloxyd. $C_{12}H_{13}O$.

Diese Halidbasis ist noch völlig unbekannt; dagegen ist das Caproyl, $C_{12}H_{13}$, bei der Zersetzung des oenanthsauren Kalis durch den galvanischen Strom erhalten worden; dieser Körper ist ölartig, hat einen angenehmen, aromatischen Geruch, siedet bei 202°, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Capryloxyd. $C_{16}H_{17}O$.

Man kennt nur dessen Hydrat, nämlich den *Caprylalkohol*, $C_{16}H_{18}O_2$; derselbe entsteht durch Erhitzen von ricinusölsaurem Kali mit concentrirter Kalilauge; es bildet sich neben ihm Wasserstoff und Fettsäure ($C_{36}H_{33}O_5 . HO + 2KO . HO = 2KO . C_{10}H_8O_3 + 2H + C_{16}H_{18}O_2$); farbloses Oel, von aromatisch angenehmem Geruche, spec. Gewicht 0,823 bei 19°, siedet bei 180°, Dampfdichte 4,50, macht auf Papier Fettflecke, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure; verbrennt entzündet mit schön weisser Flamme. Mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, liefert er das *Caprylen*, $C_{16}H_{16}$, welches sehr flüssig ist, leichter als Wasser, bei 125° siedet, Dampfdichte 3,90. Essigsäure und Salzsäure geben mit dem Caprylalkohol obstähnlich riechende Aether.

Cetyloxyd. $C_{32}H_{33}O$.

Das Cetyloxyd oder der Cetylaether konnte bis jetzt nur aus Cetylnatrium und Iodcetyl dargestellt werden; es bildet glänzende Blättchen, ist in kochendem Alkohol und Aether löslich, schmilzt nahe bei 55°, erstarrt zwischen 53 und 54° zu grossstrahliger Masse, wird durch Salpetersäure oder Salzsäure selbst im Kochen nicht verändert, von concentrirter Schwefelsäure wird es dagegen zerstört; nahe bei 300° ist es unverändert destillirbar.

Das Cetyloxydhydrat, früher *Aethal* genannt, entsteht, wenn zu geschmolzenem Wallrath pulverisirtes Kalihydrat unter beständigem Umrühren zugesetzt wird; ist die Masse fest geworden, so setzt man Wasser zu und zersetzt die gebildeten Seifen durch verdünnte heisse Salz-

säure; nachdem die ölige Schicht zur vollkommnen Zersetzung des Cetins nochmals mit Aetzkali geschmolzen und durch Salzsäure zerlegt worden ist, wird das Gemenge von Cetylsäure und Cetyloxyd mit Kalkmilch digerirt und verdunstet; aus dem Gemenge von cetylsaurem Kalk und Cetyloxydhydrat zieht kalter Alkohol nur das letztre aus.

Dieser Körper ist krystallinisch, ohne Farbe und ohne Geruch, schmilzt über 50°, erstarrt bei 48° in glänzenden Blättern, lässt sich unzersetzt destilliren, löst sich nicht in Wasser, aber leicht in heissem Alkohol und Aether, ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Durch Chlor erhält man daraus *Cetylchlorür*, $C_{32}H_{33}Cl$; mit Schwefelsäure bildet es *saures schwefelsaures Cetyloxyd*, $C_{32}H_{33}O \,.\, SO_3 + HO \,.\, SO_3$.

Cetylsaures Cetyloxyd, $C_{32}H_{33}O \,.\, C_{32}H_{31}O_3$, findet sich unter dem Namen *Cetin* oder *Wallrathfett* bereits gebildet vor, hauptsächlich in der Schädelhöhle von *Physeter macrocephalus;* es wird aus dem Wallrath durch Umkrystallisiren aus Weingeist von 0,816 spec. Gew. erhalten; krystallisirt in perlmutterglänzenden weissen, geruch- und geschmacklosen Blättchen, schmilzt bei 49° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; bei 360° verflüchtigt es sich ohne Zersetzung, löst sich in 40 Th. siedendem Weingeist von 0,821 spec. Gewicht, leichter in wasserfreiem Alkohol und Aether, giebt bei der trocknen Destillation keine Brenzölsäure und bei der Digestion mit Salpetersäure wohl Adipinsäure, aber keine Korksäure; durch Erhitzen mit Kalihydrat zerfällt es in Cetyloxyd und Cetylsäure.

Cetylchlorür, $C_{32}H_{33}Cl$, wird aus gleichen Theilen Cetyloxydhydrat und Phosphorchlorid gebildet, ist ölartig, unzersetzt destillirbar.

Cetylbromür, $C_{32}H_{33}Br$, bildet sich, wenn in schmelzendes Oxydhydrat allmählich erst Phosphor und dann Brom eingetragen und im Wasserbade fortwährend erwärmt werden; ist fest, weiss, schmilzt bei + 15°, schwerer als Wasser, nicht flüchtig.

Cetyliodür, $C_{32}H_{33}I$, ähnlich wie das Bromür dargestellt, ist weiss, fest, krystallisirbar, unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Aether, leichter in kochendem als kaltem Alkohol, schmilzt bei + 22°, entzündlich, nicht destillirbar.

Cetylsulphür, $C_{32}H_{33}S$, entsteht durch Einwirkung einer weingeistigen Lösung von Einfachschwefelkalium auf Cetylchlorür, krystallisirt in silberglänzenden Blättchen, schmilzt bei 57,5°, erstarrt bei 54° zu einer blättrig strahligen Masse, leicht löslich in Aether, weniger in kochendem Alkohol, kaum in kaltem.

Cetylsulphhydrat, $C_{32}H_{33} \,.\, HS$, aus Kaliumsulphhydrat und Cetylchlorür, ähnlich dem Sulphür, schmilzt aber schon bei 50,5° und erstarrt unter 44° zu einer verworren krystallinischen Masse.

Cetylnatrium, entsteht durch Einwirkung von Natrium auf Alkohol, bildet mit Natron verunreinigt einen gelblichgrauen Körper, beginnt bei 100° zu schmelzen, wird aber erst bei 110° klar und flüssig.

Ceten, $C_{32}H_{32}$, aus Aethal mittelst wasserfreier Phosphorsäure; farblos

ölartig, macht auf Papier Fettflecke, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, entzündlich, mit rusender Flamme verbrennend, siedet bei 275°; spec. Gew. des Dampfes = 8,007.

Saures schwefelsaures Cetyloxyd ist wenig gekannt, seine Kaliverbindung $= C_{32}H_{33}O . SO_3 + KO . SO_3$, bildet dünne, perlmutterglänzende Blättchen.

Cerotyloxyd. $C_{54}H_{55}O$.

Auch diese Atomengruppe ist nur in ihrer Verbindung mit Wasser als Cerotyloxydhydrat, *Cerotin*, $C_{54}H_{55}O . HO$, bekannt. Dieser Körper ist ähnlich dem Aethal ein Verseifungsproduct des Wachses und wird besonders aus chinesischem Wachse gewonnen, welches fast nur aus *cerotinsaurem Cerotyloxyd* besteht. Wird letzteres mit Kali geschmolzen, so löst sich die fragliche Halidbasis in der gebildeten Seife (cerotinsaurem Kali) auf; wird die Seife mit Chlorbarium versetzt, so fällt cerotinsaurer Baryt, gemengt mit dieser Substanz, nieder; durch Aether wird aus dem Gemenge das Cerotyloxydhydrat ausgezogen.

Das Cerotyloxydhydrat ist dem Wachs ganz ähnlich, schmilzt ungefähr bei 79°, durch Kalikalk wird diese Substanz unter Wasserstoffentwicklung in Cerotinsäure verwandelt; mit Schwefelsäure geht es eine salzartige Verbindung ein $= C_{54}H_{55}O . HO . SO_3$; durch Chlorgas wird es unter Bildung von Chlorwasserstoff in *Chlorcerotinsäure*, $C_{54}H_{42}Cl_{12}O_4$, verwandelt.

Ceroten, $C_{54}H_{54}$ (identisch mit *Paraffin*?), bildet sich bei der trocknen Destillation des chinesischen Wachses; ein fettglänzender, fester krystallinischer Körper, welcher bei 57° schmilzt.

Melissyloxyd. $C_{60}H_{61}O$.

Man kennt bis jetzt nur das Hydrat dieses Körpers, *Melissin*, $C_{60}H_{61}O . HO$. Dasselbe ist die Basis in jenem Theile des Bienenwachses, welchen man bisher Myricin genannt hat. Man gewinnt sie, indem man das unten beschriebene Myricin mittelst concentrirter wässriger oder alkoholischer Kalilauge oder durch Schmelzen mit Kalihydrat verseift; durch Chlorbarium wird die Seifenlösung, welche zugleich die genannte Basis gelöst enthält, gefällt; aus dem Barytpraecipitate zieht Aether das Melissin aus. Dasselbe ist dem Cerotin sehr ähnlich, schmilzt aber bei 85°.

Palmitinsaures Melissyloxyd, *Myricin*, $C_{60}H_{61}O . C_{32}H_{31}O_3$, ist der in Alkohol schwerlösliche Theil des Bienenwachses. Ziemlich rein

wird es erhalten, wenn Bienenwachs so lange mit kochendem Alkohol ausgezogen wird, als der ablaufende Alkohol noch getrübt wird (d. h. als noch Cerotinsäure im Rückstande enthalten ist); durch Extraction mit Aether, dem etwas Steinöl zugesetzt ist, wird das Myricin aufgelöst und beim Erkalten in federartigen Krystallen ausgeschieden; es schmilzt bei 72⁰ und wird durch Kali, wie oben erwähnt, in Melissin und Palmitinsäure zerlegt.

Melen, $C_{60}H_{60}$, entsteht bei der trocknen Destillation des Myricins; es ist krystallisirbar, wachsähnlich, schmilzt bei 62⁰, im Uebrigen ähnlich dem unten zu beschreibenden *Paraffin*.

Zweite Gruppe der Halidbasen.

Diese Gruppe hat zwar die allgemeinen Eigenschaften der Halidbasen, zeigt aber in ihren einzelnen Gliedern weder rücksichtlich ihrer Zusammensetzung, noch in Bezug auf ihre Eigenschaften jene grosse Analogie, die wir bei den Gliedern der vorigen Gruppe wahrnehmen.

Bereits lässt sich aber voraussehen, dass wir in Zukunft diese Gruppe mindestens in 3 Gruppen werden spalten können. Wir haben so eben unter den Umwandlungsproducten der ersten Gruppe der Halidbasen Kohlenwasserstoffe kennen gelernt, die als organische Radicale zu betrachten sind, welche sich mit Wasserstoff, Chlor, Brom und Iod ganz in ähnlicher Weise verbinden können, wie die Kohlenwasserstoffe der Aetherradicale. Die hierher gehörigen Kohlenwasserstoffe hatten die generelle Zusammensetzung: $C_n H_{n-1}$ (vergl. S. 494) und unterschieden sich also von den Aetherradicalen durch einen Mindergehalt von 2 At. Wasserstoff. Die Verbindungen dieser Radicale mit Sauerstoff, Schwefel, Cyan und Rhodan sind noch nicht dargestellt und untersucht, obwohl wir bereits zwei aetherartige Körper kennen, welche mit Gliedern dieser Gruppe isomer sind, nämlich das sogenannte Allyl $= C_6H_5$, und das Radical im Oele der *Asa foetida* $= C_{12}H_{11}$. Von diesen kennen wir gerade die Verbindungen mit Sauerstoff, Schwefel u. s. w., allein noch wissen wir nicht, ob diese mit jenen vollkommen identisch sind, d. h. ob z. B. aus dem Propylen $C_6H_5 . H$ sich Allyloxyd und Schwefelallyl, aus dem noch hypothetischen Caproylen $C_{12}H_{11} . H$ das Oel der *Asa foetida* $= C_{12}H_{11}S$ darstellen lassen dürften. Sollte sich die Identität des Radicals im Oele des Knoblauchs mit dem des Propylens und jenes im Oele der *Asa foetida* mit dem des Caproylens

erweisen, so würde die zweite Gruppe der Halidbasen der generellen Formel $C_nH_{n-1}O$ entsprechen.

Eine zweite Unterabtheilung dieser Gruppe, die später vielleicht eine besondre, eine dritte Gruppe von Halidbasen bildet, könnte man statuiren, wenn man jene flüchtigen Körper zusammenstellt, welche sich bei der Zersetzung mehrerer organischer Körper, namentlich von Zucker, Stärkmehl und essigsauren Salzen mittelst überschüssigen Alkalis bilden (vergl. *Aceton* S. 272 und *Metaceton* S. 273). In den Oelen, welche durch trockne Destillation von Zucker mit Kalihydrat gebildet werden, ist eine Halidbasis von der Zusammensetzung: $C_{12}H_9O$ mit den Aldehyden verschiedener organischer Säuren der ersten Gruppe enthalten; diese Basis bildet isolirt mit Wasser ein Hydrat = $C_{12}H_9O . HO$ und liefert bei der Behandlung mit wasserfreier Phosphorsäure einen Kohlenwasserstoff = $C_{12}H_8$. Möglich ist, dass mit diesem Körper und dessen Umwandlungsproducten die wichtigste Halidbasis dieser Gruppe das Lipyloxyd und das von diesem abgeleitete Glycerin in einer nahen Beziehung stehen.

Allyloxyd. C_6H_5O.

Dieser Körper findet sich neben seiner Schwefelverbindung, dem Schwefelallyl, in dem durch Destillation zerstossener Zwiebeln mit Wasser erhaltenen Knoblauchöle. Besonders bemerkenswerth ist seine Isomerie mit dem Oenyloxyd einerseits und andrerseits mit dem Metaceton. Obgleich dieser Körper in seinen Verbindungsverhältnissen noch wenig untersucht ist, so reichen doch schon die bis jetzt über ihn bekannt gewordenen Thatsachen hin, zu beweisen, dass es eine den Aetherarten sehr ähnliche Halidbasis ist und unter diesen selbst eine sehr wichtige Rolle spielen wird.

Dargestellt wird es aus dem Knoblauchöl, indem dasselbe mit salpetersaurem Silberoxyd im Ueberschuss versetzt wird, wobei sich Schwefelsilber und eine Verbindung von Allyloxyd mit salpetersaurem Silberoxyd niederschlägt; letztere wird in kochendem Wasser gelöst und das wieder auskrystallisirte Salz durch Aetzammoniak zerlegt, auf der Lösung schwimmt dann das Allyloxyd. Aus dem rohen Knoblauchöl gelingt es auch durch vorsichtigen Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd ohne Abscheidung von Schwefelsilber, d. h. ohne Zersetzung des Schwefelallyls das im Knoblauchöl praeformirte Allyloxyd zu praecipitiren und dann vom Silber auf die erwähnte Weise zu trennen.

Diese Halidbasis ist eine wasserklare, farblose Flüssigkeit von eigenthümlich unangenehmem Geruche, leichter als Wasser, in letzterm unlöslich, aber löslich in Alkohol und Aether, ohne Zersetzung destillirbar. Obgleich das Verhalten dieses Körpers zu Säuren und Metallsalzen noch nicht erforscht ist, so leuchtet doch sein basischer Charakter aus seinen Verbindungen mit salpetersaurem Silberoxyd und Palladiumoxydul deutlich hervor.

Salpetersaures Silber-Allyloxyd, $C_6H_5O . AgO . NO_5$, auf eben erwähnte Weise aus der heissen, wässrigen Lösung erhalten, bildet platte, glänzende, farblose, fächerförmig vereinigte Prismen, die in Wasser sich leichter als in Alkohol und Aether lösen, aber in den heissen Menstruis immer löslicher sind als in den kalten; beim Erhitzen brennt es unter kleinen Explosionen ab, von Salpetersäure wird es mit Heftigkeit zersetzt; seine Zusammensetzung, sowie seine Zerlegung durch Ammoniak beweisen, dass das Allyloxyd in dieser Verbindung die Stelle des Ammoniaks im Knallsilber vertritt ($AgO . NO_5 + H_3N \backsim AgO . NO_5 + C_6H_5O$).

Einfach Schwefelallyl, C_6H_5S; dieser Körper macht die Hauptmasse des rohen Knoblauchöls aus; er findet sich aber nicht blos in dem aetherischen Oele von *Allium Cepa*, sondern auch neben Senföl in dem Kraute von *Alliaria officinalis* und *Thlaspi arvense*. Um das rohe *Knoblauchöl* zu reinigen, wird dasselbe aus einer Retorte in einem Kochsalzbade (also wenige Grade über 100⁰) destillirt; das so erhaltene Destillat besteht aus Allyloxyd, Einfachschwefelallyl und einer höhern Schweflungsstufe des Allyls; um aus diesem Einfachschwefelallyl rein zu erhalten, wird jenes nach der Austrocknung durch Chlorcalcium mit Kalium behandelt; durch dieses wird das Mehrfachschwefelallyl in einfaches verwandelt und das Allyloxyd unter Entwicklung eines entzündlichen Gases zersetzt; das vorher gelbliche Oel ist nach dieser Behandlung farblos geworden und bildet nun das reine Allylsulphuret.

Dasselbe ist eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, ist leichter als Wasser, unzersetzt und ziemlich leicht destillirbar, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether; mit Kalium verändert es sich nicht und kann unzersetzt von demselben abdestillirt werden, es verändert sich nicht durch verdünnte Säuren und Alkalien; von concentrirter Schwefelsäure wird es mit tiefpurpurrother Farbe aufgelöst, die beim Verdünnen mit Wasser unter Abscheidung des unveränderten Schwefelallyls wieder verschwindet; wasserfreie Salzsäure wird heftig davon absorbirt und die Flüssigkeit indigblau gefärbt, auch diese Farbe verschwindet beim Verdünnen mit Wasser; concentrirte Salpetersänre zerstört es mit Heftigkeit

unter Bildung von Oxalsäure, Schwefelsäure und gelben Flocken. Mit einigen Metallsulphureten bildet es salzartige Schwefelverbindungen. Wird es in eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd eingetragen, so scheidet sich nach längerm Stehen Schwefelsilber aus und auf der Oberfläche sammelt sich Allyloxyd an.

Beim Vermischen einer alkoholischen Lösung des Schwefelallyls mit einer ähnlichen von Platinchlorid entsteht auf Zusatz von etwas Wasser ein gelber, dem Platinsalmiak ähnlicher Niederschlag von einer Zusammensetzung, die der Formel: $C_6H_5Cl \,.\, PtCl_2 + 3\,(C_6H_5S \,.\, PtS_2)$ entspricht; durch Schwefelammonium wird diese Verbindung in ein kermesbraunes Pulver verwandelt, welches das reine Schwefelsalz ist $= C_6H_5S \,.\, PtS_2$; bei höherer Temperatur verliert das letztere einen Theil des Schwefelallyls, so dass bei $140^0 = 5\,C_6H_5S + 6\,PtS_2$, bei 160^0 aber $2\,C_6H_5S + 3\,PtS_2$ zurückbleibt.

Beim Vermischen von concentrirten Lösungen von Schwefelallyl und Quecksilberchlorid entsteht namentlich auf Zusatz von Wasser ein weisser Niederschlag, der, nachdem er mit Alkohol ausgekocht worden ist, eine Zusammensetzung hat, welche der Formel: $C_6H_5Cl \,.\, 2\,HgCl + C_6H_5S + 2\,HgS$ entspricht. Durch Behandlung desselben mit Kali scheidet sich Quecksilberoxyd ab, dass, mit Salpetersäure ausgezogen, einen weissen Körper hinterlässt, dessen Zusammensetzung $= 2\,C_6H_5S \,.\, 2\,HgS$ *vermuthet* wird.

Eine wässrige Lösung von *salpetersaurem Palladiumoxydul* scheidet bei längerer Digestion mit Schwefelallyl einen kermesbraunen Körper ab, dessen Zusammensetzung $= 2\,C_6H_5S + 3\,PdS$ ist.

Mehrfach Schwefelallyl ($C_6H_5S_2$?) ist in dem Knoblauchöl enthalten; es ist aber unentschieden, ob es sich in jenem durch den Zutritt der Luft aus dem einfach Schwefelallyl neben Allyloxyd nicht erst gebildet habe ($2\,C_6H_5S + O = C_6H_5O + C_6H_5S_2$). Es ist von gelber Farbe, schwerer als Wasser, und hat einen höhern Siedepunkt als das einfache Schwefelallyl.

Rhodanallyl, Senföl, *Meerrettigöl*, $C_8H_5NS_2 = C_6H_5 \,.\, C_2NS_2$, entwickelt sich nicht blos aus den Senfsamen, sondern auch (aus *Alliaria officinalis* und *Thlaspi arvense* neben Schwefelallyl) aus den Samen von *Iberis amara*, *Capsella bursa pastoris*, *Raphanus Raphanistrum* und *Sisymbrium officinale*. In allen diesen Pflanzen ist es ebensowenig, wie das Schwefelallyl im Knoblauch, praeformirt enthalten, sondern wird erst nach Digestion der genannten Pflanzenstoffe mit Wasser und nachheriger Destillation aus gewissen krystallisirbaren, aber noch nicht näher untersuchten Stoffen gebildet. Durch Rectification rein erhalten hat dieser Körper folgende Eigenschaften: farblose Flüssigkeit, das Licht stark brechend, auf der Haut Blasen ziehend, die Augen zu Thränen reizend, in verdünntem Zustande von dem bekannten Senfgeruche und Geschmacke, spec. Gew. bei $15^0 = 1{,}0095$, siedet bei 148^0, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Ausgezeichnet ist es dadurch, dass es mit Ammoniak unmittelbar einen krystallisirbaren, basischen Körper, das (S. 398 beschriebene) *Thio-*

sinamin, liefert; mit Bleioxyd digerirt giebt es eine andre krystallisirbare, organische Basis, das (S. 434 beschriebene) *Sinapolin*.

Durch Kalihydrat wird dieser Körper zersetzt in Kohlensäure, Ammoniak, einen ölartigen, Schwefel und Sauerstoff enthaltenden Körper = $C_{28}H_{25}N_3S_4O_4$ und die Kaliverbindung einer Säure, deren Zusammensetzung einem Allylrhodanürschwefelwasserstoff = $C_6H_5 . C_2NS_2 + 2 HS$ entsprechen würde; die Kaliumverbindung ist = $C_6H_5 . C_2NS_2 + HS + KS$.

Asafoetidaöl.

Dieses Oel ist ein Gemenge von zwei dem Einfachschwefelallyl und Doppeltschwefelallyl homologen Stoffen, $C_{12}H_{11}S$ und $C_{12}H_{11}S_2$; es wird durch Destillation der *Asa foetida* mit Wasser erhalten; es schmeckt mild, hintennach bitter, wirkt nicht röthend oder blasenziehend auf die Haut, siedet bei 135 bis 140°, zersetzt sich aber dabei zum grossen Theil; beim Stehen entwickelt es Schwefelwasserstoff, mit Platinchlorid giebt es verschieden zusammengesetzte Niederschläge; bei der Behandlung mit Natronkalk bildet es Metacetonsäure und Baldriansäure, mit Salpetersäure: Essigsäure und Metacetonsäure; mit Quecksilberchlorid geht es mehrere Verbindungen ein; diese Quecksilberverbindungen haben die bemerkenswerthe Eigenschaft, mit Cyankalium Rhodanallyl zu liefern, was das reine Asaöl mit Cyankalium nicht thut.

Oenyloxyd. C_6H_5O.

Es ist bereits oben (vergl. Essigsäure S. 268) erwähnt worden, dass beim Erhitzen von essigsauren Alkalien oder alkalischen Erden sich ein flüchtiger Körper bildet, den man Aceton genannt hat. Derselbe giebt sich in seinen Verbindungs- und Zersetzungsverhältnissen als das Hydrat einer den Aetherarten ähnlichen Halidbasis zu erkennen. Obgleich nämlich dessen Bildung aus den essigsauren Salzen die Formel C_3H_3O für ihn zu bedingen scheint, so verlangen doch seine Verbindungsverhältnisse, dass sein Atomgewicht verdoppelt und entsprechend der Formel $C_6H_6O_2$ betrachtet werde.

Oenyloxydhydrat, *Aceton*, *Essiggeist*, *Essigalkohol*, $C_6H_5O . HO$; ausser der erwähnten Darstellungsweise gewinnt man den Körper gewöhnlich auch durch trockne Destillation von essigsaurem Bleioxyd mit dessen halbem Gewichte Kalk; er bildet sich übrigens auch, wenn Dämpfe concentrirter Essigsäure durch ein mit Kohlenpulver gefülltes und

bis zum schwachen Rothglühen erhitztes Rohr geleitet werden. Die erhaltene geistige Flüssigkeit enthält neben dem fraglichen Körper noch andre Producte, von denen es durch fractionirte Destillation getrennt und dann durch Chlorcalcium vom Wasser befreit wird.

Der so erhaltne Körper ist dünnflüssig, farblos, von durchdringendem, geistigem Geruche und brennendem Geschmacke, spec. Gew. = 0,8144 bei 0°, siedet bei 56,3° unter 760mm Luftdruck, lässt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischen, ist luftbeständig, lässt sich entzünden und verbrennt mit heller Flamme; von Alkalien wird er nicht verändert. Wird dagegen Aceton mit Kalihydrat oder mit Kalikalk erhitzt, so liefert es keine Metacetonsäure, sondern Essigsäure und Ameisensäure; mit Chromsäure liefert es ebenfalls keine Metacetonsäure, sondern nur Essigsäure (vergl. oben S. 272 Metacetonsäure). Durch Säuren wird es, gleich den Hydraten der ersten Gruppe von Halidbasen, unter Verlust von einem Aeq. Wasser in eine aetherartige Flüssigkeit, das Oenyloxyd, verwandelt. Mit concentrirter Salpetersäure zusammengebracht zersetzt es sich unter Explosion.

Bei stärkerm Glühen, d. h. beim Hindurchleiten seines Dampfes durch glühende Röhren, giebt es verschiedne, noch nicht genau untersuchte, kohlenstoffreichere Zersetzungsproducte, darunter das sogenannte *Dumasin*.

Oenyloxyd, *Mesityloxyd*, C_6H_5O, wird aus dem oben beschriebenen Hydrate durch Schwefelsäure neben andern Zersetzungsproducten gewonnen; daher man zu seiner Reindarstellung vorzieht, durch wasserfreie Salzsäure das Chlorür hervorzubringen, und dieses mit Wasser abwäscht, dann in Alkohol löst und mit einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat versetzt, wobei das Oenyloxyd niederfällt. Durch Destillation wird es dann rein erhalten.

Es bildet eine klare, farblose Flüssigkeit von eigenthümlich aromatischem Geruche, siedet bei 120° unzersetzt, entzündet verbrennt es mit klarer, leuchtender Flamme, in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol. Das Oenyloxyd vereinigt sich mit Sauerstoffsäuren, sättigt dieselben aber nicht so vollständig, wie die Halidbasen der ersten Gruppe, so dass es in die meisten dieser Verbindungen nur als Paarling einzutreten scheint, da die Säuren ihre Sättigungscapacität beibehalten; dagegen vereinigt sich sein Radical mit Chlor und andern Verbrennungsunterhaltern zu flüchtigen Verbindungen, welche den Haloïdsalzen der ersten Gruppe der Halidbasen analog sind.

Mit Schwefelsäure digerirt erzeugt das Aceton zwei verschiedne Säuren, Oenyloxydschwefelsäure, $C_6H_5O + SO_3$, und Oenyloxyddoppeltschwefelsäure, $C_6H_5O + 2\,SO_3$, deren Verbindungen mit Baryt und Kalk in Wasser leicht löslich sind. In ähnlicher Weise sind Oenylphosphorsäure und oenylphosphorige Säure dargestellt worden.

Wird das Aceton mit Salzsäure oder Phosphorchlorid (PCl_5) erhitzt, so wird ebenfalls zwei Atomen desselben ein Atom Wasser entzogen, der in der Verbindung rückständige Sauerstoff wird aber durch ein Aequivalent Chlor vertreten; es bildet sich nämlich Oenylchlorür (*Mesithylchlorür*), C_6H_5Cl.

Auf ähnliche Weise scheint sich das isolirt unbekannte Radical, C_6H_5, mit Iod und Schwefel vereinigen zu können.

Mischt man Aceton mit Schwefelsäure und destillirt, so erhält man das *Oenol, Mesithylen,* Mesitilol, $C_{18}H_{12}$, eine farblose Flüssigkeit, welche zwischen 155 und 160° siedet; sie ist sehr flüchtig, riecht etwas nach Knoblauch, leicht entzündlich; man hat daraus bis jetzt dargestellt *Trichlormesitilol*, $C_{18}(H_9Cl_3)$, *Tribrommesitilol*, $C_{18}(H_9Br_3)$, *Trinitromesitilol*, $C_{18}(H_9 . 3\,NO_4)$, *Mesitilolschwefelsäure*, $C_{18}(H_{11}SO_2) . SO_3 . HO$, und eine Basis, *Nitromesedin*, $C_{18}H_{12}N_2O_4$.

Die Akrylsäure verhält sich zum Aceton der Zusammensetzung nach, wie Essigsäure zu Alkohol; denn $C_6H_5O . HO + 4\,O - 2\,HO = C_6H_3O_3 . HO$.

Ueber das dem Oenyloxyd isomere Metaceton s. oben S. 273.

Durch Behandlung von Aceton mit Alkohol, Schwefel und Ammoniak sind eine Anzahl neuer Körper dargestellt worden, deren Zusammensetzung man noch nicht kennt und deren Namen anzuführen hier hinreichen wird: *Thakceton, Akcethin, Melathin, Therythrin, Elathin.*

Leitet man in Aceton Chlorgas, so bildet sich ein farbloses, ölartiges Liquidum, welches äusserst ätzend wirkt und auf der Haut Blasen zieht; es entsteht, indem dem Aceton 2 At. Wasserstoff entzogen werden und 2 At. Chlor an dessen Stelle treten $= C_6H_6O_2 + 4\,Cl = 2\,HCl + C_6H_4O_2Cl_2$.

Phenyloxydhydrat. $C_{12}H_5O . HO$.

Neben dem Phenyloxyd kennen wir bis jetzt nur noch einen diesem homologen Körper, nämlich das Tauryloxyd $= C_{14}H_7O . HO$.

Beide Körper sind bei gewöhnlicher Temperatur tropfbar flüssig, flüchtig, von scharfem Geruch, wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, ohne Reaction auf Lakmus; mit Basen bilden sie meist lösliche Verbindungen, aus welchen sie aber schon durch Kohlensäure ausgetrieben werden, daher sie kohlensaure Alkalien nicht zerlegen. Mit Schwefelsäure bilden beide Doppelsäuren, welche lösliche Barytsalze geben.

Das Phenyloxyd, auch *Phenol*, *Phenylsäure*, *Carbolsäure* genannt, bildet sich aus verschiedenen Stoffen als Product der trocknen Destillation, besonders aber der des Holzes; praeformirt findet es sich vielleicht im Harn pflanzenfressender Thiere und höchst wahrscheinlich im Castoreum. Dargestellt werden kann es, wenn Salicylsäure mit Kalk

gemengt und erhitzt wird ($C_{14}H_5O_5 . HO + 2 CaO = 2CaO . CO_2 + C_{12}H_5O.HO$) oder wenn man salicylsaures Ammoniak durch Hitze zersetzt ($H_3N . HO . C_{14}H_5O_5 = H_3N . 2 CO_2 + C_{12}H_6O_2$). Man gewinnt es gewöhnlich aus den Brandölen des Theers und zwar aus dem Theile, welcher zwischen 150° und 200° überdestillirt; wird dieser Theil mit ganz concentrirter Kalilauge bis + 150° erhitzt, so bildet sich eine krystallinische Masse, die auf Zusatz von Wasser ein Oel abscheidet; diese Kaliverbindung, durch Salzsäure zersetzt, liefert das *Phenyloxydhydrat;* es ist eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit, erstarrt bei + 8° zu langen, vierseitigen Nadeln, die erst bei + 34° wieder schmelzen, spec. Gew. bei + 18° = 1,065, siedet bei + 187°, wird in Wasser ein wenig gelöst, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse, löst Schwefel und Iod auf, verbindet sich nicht mit Ammoniak, löst sich leicht in fixen Alkalien, coagulirt Eiweiss; Eisenchlorid wird dadurch blau gefärbt; röthet Lakmus nicht. Mit Chlorgas liefert es Chlorindoptensäure, mit Salpetersäure *Phenicinsalpetersäure*, sowie auch *Pikrinsäure;* durch Schwefelsäure wird es in Phenylschwefelsäure verwandelt, mit Salzsäure färbt es Tannenholz blau. Dieser Körper ist eines der vorzüglichsten antiseptischen Mittel, wirkt aber äusserst giftig, es verbindet sich leicht mit Metalloxyden, die meisten Salze sind löslich; es erstarrt mit höchst concentrirter Kalilauge zu einer krystallinischen Masse. Mit Bleioxyd geht es 3 Verbindungen ein.

Durch Chlor, Brom, Untersalpetersäure u. s. w. können einzelne Atome Wasserstoff in dieser Säure vertreten werden; *Chlorphenessäure*, $C_{12}(H_3Cl_2) O . HO$; *Chlorphenissäure*, $C_{12}(H_2Cl_3) O . HO$; *Bromphenissäure*, $C_{12}(H_2Br_3) O . HO$; *Pikrinsäure*, $C_{12}H_2(NO_4)_3 O . HO$; *Phenicinsalpetersäure*, $C_{12}H_3(NO_4)_2 O . HO$.

Pikrinsäure, $C_{12}H_2(NO_4)_3O . HO$, *Kohlenstickstoffsäure*, *Acid. carbazoticum*, *Welters Bitter*, bildet sich häufig bei Einwirkung von Salpetersäure auf vegetabilische und animalische Stoffe. Um sie rein darzustellen, wird guter, pulverisirter Indigo in mässig concentrirte, kochende Salpetersäure so lange eingetragen, bis der Indigo nicht mehr entfärbt wird; dann auf Zusatz von Salpetersäure von Neuem gekocht und abgedampft.

Die Pikrinsäure schiesst in gelben, glänzenden Blättchen und Prismen an, schmilzt beim Erhitzen und lässt sich ohne Zersetzung sublimiren, an freier Luft erhitzt, entzündet sie sich, sie schmeckt sehr bitter, löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser mit gelber Farbe; auch von Alkohol und Aether wird sie leicht aufgelöst; sie röthet Lakmus, verpufft mit

Phosphor oder Kalium erhitzt heftig; durch Chlor, Salpetersäure, Salzsäure, Königswasser wird sie nicht verändert. Mit Basen bildet sie gelbe, krystallisirbare Salze, die beim schnellen Erhitzen mit grosser Heftigkeit verpuffen. Seiner Unlöslichkeit halber ist besonders das Kalisalz zu erwähnen, das man deshalb selbst als Reagens zur Unterscheidung des Kalis vom Natron empfohlen hat.

Phenylschwefelsäure, $C_{12}H_5O . SO_3 + HO$, durch unmittelbares Mischen von Phenylsäure mit einer gleichen Menge Schwefelsäurehydrat erhalten, bildet einen sauren Syrup, mit Baryt ein lösliches, krystallisirbares Salz.

Durch das Benzol, welches wir oben (S. 303) als Phenylwasserstoff betrachteten, tritt die Phenylsäure in nahe Beziehung zur Benzoësäure.

Tauryloxydhydrat. $C_{18}H_7O . HO$.

Dieser Körper ist bis jetzt nur im Harne pflanzenfressender Thiere gefunden und noch nicht rein dargestellt worden. Derselbe ist dem Phenyloxydhydrat sehr ähnlich, siedet aber bei etwas höherer Temperatur und unterscheidet sich von jenem wesentlich dadurch, dass er mit einem gleichen Volumen Schwefelsäurehydrat vermischt sehr bald krystallinisch erstarrt. Er ist isomer dem Anisol, steht daher zur Toluylsäure und dem Toluol ziemlich in demselben Verhältniss wie das Phenyloxyd zur Benzoësäure und zu dem Benzol.

Xylit. $C_{12}H_{12}O_4$.

Dieser Körper kommt neben Aceton im rohen Holzgeiste vor und wird aus letzterm durch fractionirte Destillation gewonnen; er bildet eine klare, farblose Flüssigkeit von durchdringendem Geruche und brennendem Geschmacke, spec. Gew. 0,805, mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar; wird aus der wässrigen Lösung durch Chlorcalcium ausgeschieden, verbrennt mit stark leuchtender nicht rusender Flamme.

Xylitnaphtha, $C_{12}H_{11}O_3$, entsteht durch Einwirkung von Kali auf Xylit, wird von den öligen Zersetzungsproducten durch fractionirte Destillation gewonnen; farblose Flüssigkeit, leichter als Wasser, siedet zwischen 110 und 120°. Nach längerer Einwirkung von Kali oder Schwefelsäure geht dieser Stoff über in

Xylitöl, $C_{12}H_9O$, welches sich auch bei der Behandlung von Zucker mit Kalihydrat bildet (s. S. 504).

Xylitharz, C_8H_6O, entsteht durch Verharzen des Xylits an der Luft, namentlich bei Gegenwart von Kali.

Lipyloxyd. C_3H_2O.

Kocht man eines der gewöhnlichen Fette oder fetten Oele mit einem ätzenden Alkali, mit dem Hydrat einer alkalischen Erde, mit Talkerdehydrat,

Zinkoxyd oder Bleioxyd, so wird das Fett ohne Aufnahme von Sauerstoff oder Abgabe von Wasserstoff in eine oder mehrere *Fettsäuren*, die sich mit der angewendeten Base zu *Seife* verbinden, und einen eigenthümlichen, süssen Stoff, das *Glycerin*, zerlegt. Vergleicht man das Gewicht der entstandenen Zersetzungsproducte mit dem des angewendeten Fettes, so findet man, dass eine Gewichtszunahme stattgefunden hat, die von nichts Anderm, als einer Aufnahme von Wasser, hergeleitet werden kann.

Um sich das Wesen dieses Processes zu erklären, hat man angenommen, dass die Fette den Aethyloxydsalzen ähnliche Verbindungen seien; früher nahm man an, dass das Glycerin = C_3H_2O zusammengesetzt sei und als solches die Basis der Fette ausmache; allein die Constitution der Glycerinschwefelsäure beweist, dass das Glycerin = $C_6H_7O_5$ sein muss und hiernach nicht die Basis der neutralen Salze sein kann. Es ist daher wahrscheinlich, dass in den Fetten mit der Fettsäure das Oxyd eines Radicals von der Zusammensetzung, die man sonst dem Glycerin zuschrieb, enthalten ist, und dass dieses Oxyd bei seiner Trennung von der Fettsäure gleich dem Aethyloxyd, wenn es aus seiner Verbindung mit Säuren ausgetrieben wird, Wasser aufnimmt und sich in einen andern Körper verwandelt. Berzelius hat jenes hypothetische Radical *Lipyl* und sein Oxyd *Lipyloxyd*, C_3H_2O, genannt.

Das Destillationsproduct des Glycerins, das dem Lipyloxyd polymere Akroleïn, kann die Basis der Fette nicht sein, da es selbst mit stärkern Säuren sich durchaus nicht verbinden lässt.

Jene Umwandlung der Fette in Säuren und Glycerin kann nicht blos durch die oben angeführten Basen bewerkstelligt werden, sondern auch durch lösliche kohlensaure und borsaure Salze, wenn die Digestion derselben mit den Fetten lange Zeit genug fortgesetzt wird.

Bei den kohlensauren Salzen muss man sich den Process jedoch so denken, dass das kohlensaure Alkali sich zunächst in doppeltkohlensaures Alkali und freies Alkali zerlegt, nur das letztere aber die Verseifung bedingt; bei weiterm Kochen verliert das doppeltkohlensaure Kali das eine Atom Kohlensäure und verwandelt sich in ein einfaches Salz, von welchem das Fett dann wieder auf oben beschriebene Weise zersetzt wird.

Ammoniak und kohlensaures Ammoniak sind nur nach längerer Einwirkung im Stande, Seifen zu bilden.

Das Lipyloxyd ist also eine noch hypothetische Halidbasis, welche, sobald sie von ihrer Säure, die entweder der ersten oder fünften Gruppe organischer Säuren angehört, getrennt wird, sogleich Wasser aufnimmt und

sich in Glycerin verwandelt; das Glycerin lässt sich aber nicht als Hydrat des Lipyloxyds betrachten, da es selbst im isolirten Zustande Wasser aufnimmt und in seinen Verbindungen stets mehr Wasser enthält, als um dem Lipyloxyd zu entsprechen.

Glycerin, *Scheel'sches Süss*, *Oelzucker*, $C_6H_7O_5 . HO$, bildet sich, wie erwähnt, bei der Verseifung der Fette aus 2 Aeq. Lipyloxyd durch Aufnahme von 4 Aeq. Wasser.

Man gewinnt es entweder bei der Bleipflasterbereitung aus der wässrigen Flüssigkeit durch Abdampfen, nachdem man vorher das davon aufgelöste Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff entfernt hat, oder durch Sättigen der bei der gewöhnlichen Seifenbildung erhaltenen Mutterlauge mit Schwefelsäure, Versetzen mit kohlensaurem Baryt, Abdampfen und Ausziehen mit Alkohol. Sehr leicht wird es erhalten, wenn Ricinusöl in absolutem Alkohol gelöst und Salzsäuregas in die Flüssigkeit geleitet wird; nach beendigter Operation werden die entstandenen fettsauren Aethyloxydsalze durch Wasser, in dem sie meist unlöslich sind, abgeschieden; das Glycerin bleibt beim Verdunsten der wässrigen Lösung und Concentriren im Vacuo rein zurück.

Es bildet einen farblosen oder schwach gelblich gefärbten Syrup, schmeckt angenehm süss, zieht an der Luft Wasser an, löst sich leicht in Alkohol, nicht in Aether, ist ohne Reaction, lässt sich im concentrirten Zustande zum Theil unzersetzt destilliren, wird aber bei stärkerer Hitze zersetzt, schon beim Abdampfen an der Luft zersetzt es sich; an der Luft erhitzt lässt es sich entzünden und verbrennt mit blauer Flamme; wird das Glycerin in viel Wasser gelöst, mit Hefe versetzt und längere Zeit einer Temperatur zwischen 20° und 30° ausgesetzt, so verwandelt es sich unter geringer Gasentwicklung in Metacetonsäure ($C_6H_7O_5 - 2\,HO = C_6H_5O_3$). Mit wasserfreier Phosphorsäure erhitzt liefert es bei ausgeschlossenem Luftzutritt Akroleïn.

Das Glycerin bildet mit mehrern Mineralsäuren saure Salze, welche sich den sauren Aethyloxydsalzen analog mit Basen vereinigen, und mit einigen organischen Säuren auch neutrale Salze, welche sich den Fetten höchst analog verhalten.

Doppeltschwefelsaures Glycerin, *Glycerinschwefelsäure*, $C_6H_7O_5 . SO_3 + HO . SO_3$, entsteht durch unmittelbare Vereinigung von Glycerin mit Schwefelsäure; sie wird durch Sättigen mit kohlensaurem Kalk von über-

schüssiger Schwefelsäure getrennt, aus dem Kalksalze wird diese Säure durch Sauerkleesäure ausgeschieden.

Dieser Körper bildet eine farblose Flüssigkeit, die beim Verdunsten selbst im luftleeren Raume leicht in Glycerin und Schwefelsäure zersetzt wird; sie schmeckt stark sauer, röthet Lakmus und bildet mit Basen, selbst mit Kalk und Baryt leicht lösliche Salze; beim Kochen scheiden dieselben leicht Glycerin aus, durch Behandlung mit überschüssiger Basis geschieht dies noch leichter; beim Erhitzen verkohlen die Salze und entwickeln dabei einen höchst unangenehm riechenden, die Augen reizenden Dampf.

Saures phosphorsaures Glycerin, *Glycerinphosphorsäure*, $C_6H_7O_5 . 2HO . PO_5$, findet sich praeformirt im Eigelb und in den Gehirnfetten, wird künstlich durch unmittelbares Zusammenbringen glasiger Phosphorsäure mit Glycerin erhalten, wobei starke Erhitzung stattfindet; durch Baryt wird die Flüssigkeit von isolirter Phosphorsäure befreit und der glycerinphosphorsaure Baryt durch Schwefelsäure zerlegt. Farblose Flüssigkeit, die selbst im Vacuo nicht stark concentrirt werden darf, ohne zersetzt zu werden; bildet mit Basen Salze, die in Wasser leicht, in Alkohol sehr wenig löslich sind; glycerinphosphorsaurer Kalk ist gleich dem aetherphosphorsauren in kaltem Wasser leicht löslich, in heissem aber fast unlöslich; er besteht aus $2 CaO . C_6H_7O_5 + PO_5$.

Doppeltweinsaures Glycerin, *Glycerinweinsäure*, $C_6H_7O_5 . C_4H_2O_5 + HO . C_4H_2O_5$, wird durch Erhitzen von 1 Th. bei 120° getrocknetem Glycerin mit 2 Th. trockner Weinsäure gebildet; halbweicher, durchsichtiger Körper, der bei 0° hart ist, bei 25° sich in lange Fäden ziehen lässt, an der Luft zerfliesst; bildet mit Basen lösliche, amorphe Doppelsalze. Aehnlich verhält sich doppelttraubensaures Glycerin.

An neutralen Glycerinsalzen hat man bis jetzt das essigsaure, buttersaure, baldriansaure, benzoësaure und fettsaure dargestellt, indem man das Gemenge der möglich wasserärmsten Säure mit Glycerin auf 100° erhitzte und einen Strom Salzsäuregas durch das Gemenge gehen liess; nach wochenlangem Stehen unter Salzsäuregas wird es mit kohlensaurem Natron gesättigt und das ölige Product wiederholt mit Wasser abgewaschen. Diese Verbindungen bilden ölähnliche Flüssigkeiten, in Wasser wenig oder gar nicht löslich, ohne Reaction auf Pflanzenfarben; von Alkalien werden sie, wie die Fette, nur sehr allmählich in Glycerin und die entsprechende Säure zerlegt.

Essigsaures Glycerin, *Acetin*, ist in Wasser ziemlich löslich, riecht ähnlich dem Essigaether, schmeckt süsslich und aromatisch. Diese Substanz wurde mit dem benzoësauren Glycerin, *Benzoicin*, im Oele der Früchte von *Evonymus europaeus* gefunden.

Buttersaures Glycerin, *Butyrin*, bildet ein in wasserarmem Alkohol und Aether lösliches, gelbes Oel; spec. Gew. = 0,908, erstarrt bei 0°, wird an der Luft ranzig.

Baldriansaures Glycerin, *Valerin*, scheint identisch mit dem eigenthümlichen Fettstoffe des Delphinfettes, dem *Phocaenin*, welches bei + 16° sehr flüssig, in Weingeist leicht löslich ist und leicht ranzig wird.

Akroleïn.

Wird Glycerin mit etwas wasserfreier Phosphorsäure in einem Strome trocknen Kohlensäuregases der trocknen Destillation unterworfen, so entsteht ein Destillat, welches aus einem dicken Oele, einer darauf schwimmenden sauren Flüssigkeit und dem auf letztrer schwimmenden Akroleïn besteht. Digerirt man das Destillat mit Bleioxyd und destillirt in kohlensäurehaltigem Raume bei + 52°, so erhält man das Akroleïn. Es ist ein ölartiges Liquidum, bricht das Licht stark, von schmerzhaft brennendem Geschmacke, Augen und Respirationsorgane entzündend, bildet in luftfreiem Wasser eine neutrale Lösung, die an der Luft sogleich sauer wird; Silberoxyd reducirt es augenblicklich, mit Salpetersäure ebensowohl als mit Kali verpufft es. An der Luft, sowie durch Silberoxyd wird es in *Akrylsäure* verwandelt (vergl. S. 295), durch Salpetersäure aber in Essigsäure und Ameisensäure.

Disakron, *Disakryl*, $C_{10}H_7O_4$, setzt sich allmählich aus Akroleïn, wenn dieses an der Luft steht, ab; es ist idioëlektrisch, geschmack- und geruchlos, in allen Menstruen unlöslich.

Lipyloxydsalze. Fette.

Diese Stoffe kommen sehr häufig im Thier- und Pflanzenreiche vor; meist sind mehrere in einer und derselben Fettsubstanz gemengt.

Ihrer Consistenz nach theilt man sie in in flüssige Fette oder fette Oele, in schmierige Fette von Salbenconsistenz oder Butterarten, vorzugsweise Fette genannt, und in feste, trockne Fette, Talge, Wachsarten.

In der Kälte oder aus kochenden alkoholischen Lösungen krystallisiren die meisten Fettarten in glänzenden, weissen Schuppen und Blättchen; in der Regel sind sie farblos und durchscheinend; sie sind sämmtlich leichter als Wasser, machen Papier und Leinen durchscheinend, leiten Elektricität und Wärme schlecht, schmelzen meist unter 100° (ausser Gallenfett) ohne Zersetzung, lassen sich aber nur im luftleeren Raume theilweise unzersetzt verflüchtigen; sie sind in reinem Zustande ohne Geruch und Geschmack, lösen sich nicht in Wasser, grösstentheils in kochendem Alkohol, aus dem sie sich beim Erkalten wieder ausscheiden, sämmtlich in Aether und flüchtigen Oelen; sie sind in reinem Zustande ohne Reaction auf Pflanzen-

farben, verändern sich aber an der Luft allmählich, bilden Fettsäuren und erlangen dadurch die Eigenschaft, Lakmus zu röthen.

Bei der trocknen Destillation liefern sie zum Theil brenzliche Stoffe und verkohlen, zum Theil werden sie auch in die ihnen entsprechenden Fettsäuren verwandelt; sehr schnell erhitzt oder auf glühende Körper gebracht verkohlen sie und entwickeln ölbildendes Gas; durch concentrirte Mineralsäuren werden sie zersetzt, meist in Fettsäuren und bei Anwendung von Schwefelsäure zugleich in Glycerinschwefelsäure verwandelt. Ihr Verhalten gegen kaustische Alkalien ist bereits oben beschrieben worden.

Fette Oele des Pflanzenreichs.

Diese Körper finden sich sehr häufig in den Samen vieler Pflanzen, vorzüglich in den Samenlappen, zuweilen auch in dem sie umhüllenden Fleisch (Oliven), häufig auch in Fruchtkernen, seltner in andern Pflanzentheilen.

Zu ihrer Bereitung werden die Samen zerquetscht und stark ausgepresst; nimmt man das Auspressen bei gewöhnlicher Temperatur vor, so erhält man nicht alles und eiweisshaltiges Oel; daher geschieht das Auspressen häufig zwischen erwärmten Platten, jedoch wird es auch hier zum Theil zersetzt und nimmt fremde Stoffe anstatt des Eiweisses (welches durch Coagulation ausgeschieden wird) in sich auf; am besten verfährt man, wenn man die Samenmasse vorher im Dampfbade erhitzt und dann zwischen durch kochendes Wasser erwärmten Platten auspresst. Bei chemischen Untersuchungen gewinnt und reinigt man fette Oele auch durch Auskochen mit Wasser, auf dessen Oberfläche es sich ansammelt.

Durch künstliche Abkühlung oder durch Auflösen in kochendem Alkohol lassen sich die meisten Oele noch in zwei verschiedne Fettstoffe trennen; dasselbe geschieht auch, wenn man sie mit der Hälfte Aetznatron kocht, die zu ihrer Verseifung nothwendig ist; der talgartige Theil des Oeles wird dadurch verseift, während der ölartige rein zurückbleibt.

Das spec. Gewicht der fetten Oele schwankt zwischen 0,913 und 0,963, ihre Consistenz, sowie ihr Erstarrungspunkt in der Kälte sind sehr verschieden; beim Erwärmen können sie vielen Stoffen als Lösungsmittel dienen: Schwefel, Selen, Phosphor, arseniger Säure, Schwefelkohlenstoff, Kochsalz, basischen Kupferoxydsalzen, Morphium, Strychnin, Chinin und Cinchonin; sie lösen sich um so leichter in kochendem Alkohol auf, je mehr Sauerstoff sie enthalten. Bei 300° fangen sie an zu kochen, d. h. sie ent-

wickeln Wasserdämpfe, Kohlensäure und werden später vollkommen zersetzt.

Einige fette Oele trocknen, in dünnen Lagen der Luft ausgesetzt, zu einer zähen, durchscheinenden, gelblichen Masse ein; dieselbe Veränderung erleiden sie in sehr kurzer Zeit durch Kochen mit etwas Bleioxyd oder Zinkoxyd; sie werden *eintrocknende* Oele genannt und dieser Eigenschaft wegen zu Firnissen und zur Bereitung von Oelfarben angewendet; andre fette Oele verdicken sich auch an der Luft, bleiben aber stets schmierig und halbflüssig, werden sauer und ranzig.

Durch Kochen mit Talkerdehydrat und Wasser lässt sich die gebildete Säure wieder entfernen.

Sowohl beim Eintrocknen als bei dem Ranzigwerden absorbiren die Oele grosse Quantitäten von Sauerstoff, oft in dem Grade, dass sie sich erhitzen und in Berührung mit porösen, brennbaren Stoffen sich entzünden können; sie entwickeln aber dafür wieder grosse Mengen Kohlensäure und etwas Wasserstoff; die eintrocknenden absorbiren noch mehr Sauerstoff und geben mehr Kohlensäure aus als die nicht eintrocknenden.

Gegen concentrirte Mineralsäuren verhalten sich die fetten Oele gleich den Fetten im Allgemeinen; durch Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure werden sie meistens augenblicklich dunkelgrün oder braun gefärbt.

Diese Eigenschaft ist aber nicht den Oelen eigenthümlich, sondern rührt von Verunreinigungen her, die sich dadurch allmählich in schwarzbraunen Flocken absetzen.

Eine eigenthümliche Reaction zeigen die nicht eintrocknenden Oele gegen Untersalpetersäure; wenn sie nämlich einige Zeit mit jener Säure umgeschüttelt werden, so erstarren sie, indem sich zwei neue Substanzen, *Elaïdin* und *Elaïdinsäure*, erzeugen; diese Erscheinung findet blos bei dem wasserstoffreichern *Elaïn* der nicht eintrocknenden Oele statt, nicht mit dem wasserstoffärmern der eintrocknenden; mit concentrirter Salpetersäure erhitzen sich manche fette Oele bis zur Entzündung. Durch Alkalien werden alle fetten Oele verseift.

In allen fetten Oelen finden sich verschiedne Mengen fester Fette, nämlich *Margarin;* der verschiedne Erstarrungspunkt der fetten Oele in der Kälte hat meist nicht in specifischen Verschiedenheiten der Fette seinen Grund, sondern darin, dass jene festen Fette in verschiednen Quantitäten bestimmte Verbindungen mit dem Elaïn eingegangen sind.

Die im Handel vorkommenden Fette sind in der Regel mit Eiweiss, Schleim, Farbstoffen und andern Substanzen verunreinigt; hierin liegen zum Theil auch die Verschiedenheiten der fetten Oele.

Eintrocknende Oele sind von den gewöhnlicher vorkommenden: *Leinöl, Wallnussöl, Hanföl, Mohnöl, Ricinusöl* (lässt sich mit kaltem Alkohol in jedem Verhältnisse mischen), *Crotonöl, Tollkirschöl, Tabaköl*; von den nicht eintrocknenden verdienen genannt zu werden: *Mandelöl, Olivenöl, Rüböl.*

Auch findet man im Pflanzenreiche noch einige butterartige Fette, die ausser ihrer Consistenz den fetten, nicht eintrocknenden Oelen ganz ähnlich sind, wie *Cacaobutter, Palmöl, Muskatbutter, Lorbeeröl.*

Thierische Fette.

Fast in allen Thieren hat man Fette gefunden; am häufigsten sind sie in das Zellgewebe der verschiednen Organe des thierischen Organismus eingestreut; indessen kommen auch in besondern Theilen des thierischen Körpers eigenthümliche Fette vor, sowie manchen Thieren auch nur gewisse Fette eigenthümlich sind.

Um die Fette vom Zellgewebe und andern ihnen anhängenden thierischen Theilen zu trennen, zerschneidet man die Fettmassen, schmilzt sie in kochendem Wasser (dem man im Grossen meist etwas Schwefelsäure zusetzt), scheidet das Zellgewebe ab, schmilzt das Fett noch einmal um und seiht es durch.

Das so erhaltne gereinigte Fett ist aber in der Regel nicht eine einfache organische Substanz, sondern besteht, wie die fetten Oele, aus mehrern Fettarten, die durch vorsichtiges Schmelzen und Auspressen, Behandeln mit Alkohol u. s. w. von einander geschieden werden können. So besteht das Zellgewebsfett der meisten warmblütigen Thiere aus drei Fettarten: einem ölartigen, dem *Elaïn* der nicht eintrocknenden Oele, einem butterartigen, dem *Margarin*, und einem festen, fast wachsähnlichen, dem *Stearin;* so verschieden die Zellgewebsfette bei verschiednen Thieren zu sein scheinen, indem sie durch Consistenz, Geschmack und Geruch sich bekanntlich so sehr unterscheiden, so tritt doch hier derselbe Fall, wie bei den fetten Oelen ein, dass die verschiedne Schmelzbarkeit und Consistenz derselben nur durch die Mengenverhältnisse bedingt wird, in welchen bei verschiednen Thieren Elaïn, Margarin und Stearin gemischt sind; Geruch und Geschmack sind zufällige Eigenschaften aller Fette, die stets von Einmengungen herrühren. Bemerkenswerth ist in dieser Hinsicht noch, dass nach mikroskopischen Beobachtungen das Zellgewebsfett oft aus kleinen, polyëdrischen und sphaerischen Körnchen besteht.

Oelsaures Lipyloxyd, *Elaïn*, *Oleïn*, wird aus dem gewöhnlichen Zellgewebsfett durch Auflösen in kochendem Alkohol erhalten, in letzterm bleibt es beim Erkalten gelöst; oder durch Abkühlen des Fettes und Auspressen zwischen Fliesspapier, in welches das Elaïn eindringt; oder durch unvollkommne Verseifung, wobei nur das Stearin und Margarin zersetzt wird, nicht das Elaïn.

Dasselbe ist ein farbloses Oel, leitet galvanische Elektricität nicht, erstarrt bei niedern Temperaturen, wird an der Luft ranzig, giebt bei der Verseifung *Oelsäure* und *Glycerin*.

Margarinsaures Lipyloxyd, *Margarin*, findet sich in grossen Mengen im Menschenfett und Hammeltalg, Palmöl und Muskatbutter; es lässt sich nur schwer vom Elaïn durch Auspressen in der Kälte und Auflösen in kochendem Alkohol darstellen.

Dasselbe ist weiss, fest, schmilzt bei 48°, löst sich wenig in Alkohol, leicht in heissem Aether; aus beiden Lösungen scheidet es sich beim Erkalten in perlmutterglänzenden Blättchen aus, giebt bei der Verseifung *Glycerin* und *Margarinsäure*.

Talgsaures Lipyloxyd, *Stearin*, macht den Hauptbestandtheil mancher Talgarten aus, wird, wie beim Elaïn erwähnt, gewonnen.

Dasselbe ist weiss, in glänzenden Blättchen krystallisirend, brüchig, trocken, leitet Galvanismus nicht, schmilzt bei 62°, giebt bei der Verseifung *Stearinsäure* und *Glycerin*, bei der trocknen Destillation *Stearinsäure*, *Margarinsäure* und kohlenwasserstoffige Producte.

Hammeltalgfett, *Hircin*, findet sich im Hammel- und Bocktalg mit Oelstoff verbunden, löst sich leichter in Weingeist als Elaïn, und wird durch Verseifen in eine flüchtige Fettsäure, *Hircinsäure*, verwandelt.

Ueber *Butyrin*, *Phocaenin* u. dergl. s. oben S. 514.

INDIFFERENTE ORGANISCHE STOFFE.

Wir haben schon oft in den bisher betrachteten Theilen der Chemie die Erfahrung gemacht, dass unsre künstlichen Eintheilungen und Gruppirungen der chemischen Stoffe von der Natur, wenn auch nicht gänzlich verläugnet, doch keineswegs in aller Strenge festgehalten werden. Auch die Classification der chemischen Körper wird stets denselben Mängeln unterliegen, welchen die Naturgeschichte der belebten Wesen, sowie der Fossilien nie entgangen ist, noch jemals entgehen wird. Die Natur flieht einmal jene künstlichen Formen, die wir uns bildeten, um der Thätigkeit des uns angebornen psychologischen Mechanismus Genüge zu leisten oder zu Hülfe zu kommen. Wenn wir auch nicht mehr darauf bestehen, die Dinge linear an einander zu reihen, wenn wir die verwandten Gegenstände in der Fläche an einander zu gruppiren suchen, ja wenn wir selbst zum Cubus unsre Zuflucht nehmen: immer wird die Natur unsern Classificationen ebenso Hohn sprechen, wie sie dagegen in der Physik der belebten und unbelebten Körper an den mathematisch begrenzten Gesetzen festhält. Konnten wir schon in der anorganischen Chemie diese Behauptung bewahrheitet finden, so tritt in der organischen Chemie ihre Richtigkeit uns noch weit mehr vor Augen. Wenn wir bereits unter den organischen Basen eine Menge Stoffe kennen gelernt haben, die unsrer Gruppirung zum Trotz ihren basischen Charakter fast gänzlich verläugneten, so stossen wir in der nun zu betrachtenden Classe auf eine Menge von Körpern, die ebensowenig indifferent oder neutral, als basisch und sauer zu nennen sind. Wir wissen, dass kein zusammengesetzter Körper seiner chemischen Constitution nach als erforscht angesehen werden kann, wenn er nicht in seinen Verbindungsverhältnissen

studirt (und somit seine atomistische Zusammensetzung, sein Atomgewicht bestimmt) worden ist. Die sogenannten indifferenten organischen Stoffe würden also der eigentlichen chemischen Forschung gar nicht zugänglich sein, wenn sie wirklich indifferent wären, d. h. sich nicht mit andern Stoffen verbinden liessen. Es giebt in dieser Classe leider noch genug solcher Stoffe, allein der Mehrzahl nach sind sie mit andern in bestimmten Proportionen verbunden worden, so dass sie nicht als wahrhaft indifferent anzusehen sind. Viele derselben würde man wohl neutral nennen können, insofern sie sich ebensowohl mit mehr sauren als mit mehr basischen Körpern verbinden können, wenn nur der elektrochemische Dualismus überhaupt in aller Strenge durchgeführt und im Einzelnen festgehalten werden könnte. Reichte derselbe schon in der anorganischen Chemie zu einer stricten Classification nicht mehr aus, so müssen wir uns dessen gerade bei den gewöhnlichsten organischen Substanzen fast gänzlich begeben. Denn hier geschieht es nur zu oft, dass wir aller Mittel entblösst sind, zu entscheiden, ob dieser oder jener Bestandtheil einer Verbindung der negative Bestandtheil sei. Ja viele dieser neutralen Körper haben gerade das Eigenthümliche, dass sie sich am leichtesten oder einzig und allein mit andern ebenfalls neutralen (d. h. sehr wenig differenten) Stoffen vereinigen, während sie jedem Versuche, sie mit entschiednen Säuren oder Basen zu verbinden, entschlüpfen. Solcher Stoffe aber, die sich mit gar keinem andern chemisch verbinden lassen, giebt es nur wenige. Derartige, wenigstens vorläufig als indifferent anzusehende Stoffe sind z. B. Caoutchouc, mehrere aetherische Oele und Harze.

Was nun die Eintheilung der indifferenten organischen Körper betrifft, so können wir sie zunächst nach ihrer allgemeinen Verbreitung oder ihrem seltnern Vorkommen in zwei grosse Classen sondern. Dieses Eintheilungsprincip nach dem häufigern oder spärlichern Vorkommen im thierischen oder pflanzlichen Organismus ist allerdings ein durchaus unlogisches, allein trotzdem werden wir sehen, dass nach ihm die einzelnen Gruppen dieser beiden Classen sich fast von selbst logisch ordnen, indem gerade die grössere oder geringere Verbreitung einer Substanz in belebten Organismen bedingt wird durch deren physiologische Dignität d. h. durch ihre Wichtigkeit bei der organisch-vitalen Stoffmetamorphose. Wir würden also versuchen, ein physiologisches Eintheilungsprincip da zur Geltung zu bringen, wo rechtmässiger Weise nur ein chemisches gültig sein kann; allein eine physiologische Eintheilung der organischen Stoffe muss eben vollkommen

congruent einer chemischen sein; denn eine physiologische Classification der chemischen Stoffe würde nicht rationell, nicht richtig, nicht der Natur entsprechend sein, wenn sie Materien von verschiednen chemischen Qualitäten zusammenwürfe und andre von analogen chemischen Eigenschaften auseinanderrisse. Die physiologischen Fähigkeiten der materiellen Substrate belebter Wesen hängen einzig und allein von ihren chemischen Qualitäten ab, und nur eine in spiritualistischen Philosophemen versunkene Physiologie konnte ehedem wähnen, dass ein chemischer Stoff in einem belebten Körper alle seine integrirenden Eigenschaften ablege und in der vitalen Sphaere höher begabt und gleichsam begeistigt werde.

Es wird natürlich vorzugsweise die erste Classe der zu betrachtenden Körper sein, die unser Eintheilungsprincip rechtfertigt. Es leuchtet aber *a priori* schon ein, dass die stickstofffreien Materien, wie Zucker, Stärkmehl und dergleichen, ganz andern physiologischen Functionen vorstehen müssen, als die von jenen chemisch so verschiednen stickstoffhaltigen Eiweisskörper. Wir wiederholen, die physiologische Dignität eines Körpers ist nur von seiner chemischen Zusammensetzung abhängig.

In Organismen allgemeiner verbreitete Stoffe.

Diese Materien bilden neben den Fetten und einigen Alkalisalzen in thierischen und pflanzlichen Organismen die eigentlichen materiellen Unterlagen, an denen und durch welche die vitalchemischen Processe ihren Ablauf nehmen. Die physiologische Chemie als besondere Disciplin stützt sich daher vorzüglich auf die Metamorphosen dieser Stoffe. Das physiologische Princip drängt sich uns aber bei Eintheilung dieser Stoffe fast unwillkürlich auf. Es liess sich wohl voraussetzen, dass ein stickstoffloser Körper eine andre physiologische Function haben müsse, als ein stickstoffhaltiger; allein kaum durfte man erwarten, dass in den beiden grossen Reichen belebter Organismen sich die Differenz dieser Materien so entschieden abspiegelte, wie dies wirklich der Fall ist. Wir wissen längst, dass im Pflanzenreiche hauptsächlich stickstofflose, im Thierreiche dagegen stickstoffhaltige

Materien überwiegend sind; wir wussten, dass das Gerüst pflanzlicher Organismen lediglich aus stickstofffreien, das der thierischen dagegen einzig und allein durch stickstoffreiche Materien constituirt ist; aber wir haben erst in letzter Zeit erkannt, dass mit dem Leben der Pflanze eine Desoxydation, eine Erzeugung von stickstofffreien Substanzen verbunden ist, während das Leben des Thieres durch eine immerwährende Oxydation der aufgenommenen stickstofflosen Körper und durch eine stete gegenseitige Mischung und Entmischung der stickstoffführenden Körper erhalten wird. Noch weniger hat man früher geahnt, dass die stickstofffreien Körper einerseits und die stickstoffhaltigen andrerseits in ihrer chemischen Zusammensetzung und in ihren chemischen Qualitäten bei der grössten Verschiedenheit ihrer physischen Eigenschaften so ausserordentliche Aehnlichkeiten zeigen. Die nähere Ausführung der generellen Eigenschaften der stickstoffhaltigen und der stickstofflosen Körper wird am besten zeigen, dass die reine Chemie diese organischen Stoffe gar nicht anders spalten oder gruppiren konnte, als es die physiologischen Voraussetzungen verlangen.

Erste Hauptabtheilung der allgemeiner verbreiteten Stoffe: Stickstofflose Körper.

Die meisten der hierher gehörigen Stoffe zeigen zunächst die grösste Analogie in ihrer empirischen Zusammensetzung, wegen deren man ihnen zuweilen auch den irrationellen Namen: *Kohlenhydrate* ertheilt hat; denn die Mehrzahl derselben und zwar gerade die am meisten verbreiteten enthalten Wasserstoff und Sauerstoff in demselben Verhältnisse, wie das Wasser, so dass, wenn man sich deren Sauerstoff mit ihrem Wasserstoff zu Wasser verbunden denkt, nur Kohlenstoff übrig bleiben würde. Ja selbst die Zahl der Kohlenstoffatome in den Aequivalenten dieser Stoffe ist keine zufällige; denn bei näherer Vergleichung dieser Körper stösst man nicht blos auf die auffallendsten Isomerien, sondern es zeigt sich auch bei den nicht isomeren Stoffen, dass die Zahl der Kohlenstoffatome fast immer durch 6 theilbar ist.

Bei dieser höchst analogen Zusammensetzung müssen natürlich die chemischen Eigenschaften auch viel Uebereinstimmendes zeigen, so verschieden auch die physischen Eigenschaften dieser Körper sein mögen. Sie sind so indifferent, dass sie sich nur mit wenigen andern Substanzen und meist nur schwierig, z. B. mit Bleioxyd verbinden lassen und damit noch

überdies sich in mehr als in einer Proportion vereinigen. Von physischen Eigenschaften haben sie nur den Mangel an Farbe und Geruch mit einander gemein. In der Hitze werden sie sämmtlich zersetzt und zwar so, dass sie anfangs schmelzen oder zusammensintern, verkohlen und unter Entwicklung eines sogenannten empyreumatischen oder brenzlichen Geruchs saure Destillationsproducte und neben Wasserdämpfen entzündliche Gase liefern. Durch Digestion mit verdünnten Mineralsäuren werden sie meist in Krümel- oder Schleimzucker verwandelt, eine Umwandlung, die viele auch beim blossen Erhitzen bis zu angehender Zersetzung erleiden. Durch Behandlung mit concentrirter Salpetersäure werden die meisten unter Entwicklung von salpetriger Säure in Oxalsäure und die isomeren Säuren, Zuckersäure und Schleimsäure ($= C_6H_4O_7$), zersetzt. Durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure werden die Stoffe braun und schwarz gefärbt, und es bilden sich neben huminartigen Stoffen meist gepaarte Schwefelsäuren. Auch concentrirte Salpetersäure erzeugt bei einigen copulirte Säuren. Concentrirte Salzsäure ebensowohl als ätzende Alkalien bedingen unter Hülfe von Wärme oder bei längerer Einwirkung die Bildung humusartiger Substanzen.

Bei der nähern Betrachtung gehen wir von den löslichsten dieser Stoffe zu den unlöslichsten über und theilen sie ihrer innern Verwandtschaft nach in folgende Gruppen: Zuckerarten, Gummiarten, Stärkmehlarten und Holzfaserstoff.

Erste Gruppe: Zuckerarten.

Die Zuckerarten finden sich hauptsächlich im Pflanzenreiche; sie stimmen unter einander überein: durch ihren süssen Geschmack, ihre Löslichkeit in Wasser und Alkohol (wenigstens heissem), ihre Zersetzbarkeit in der Hitze und durch die Eigenschaft, von Salpetersäure in Oxalsäure und Pseudoäpfelsäure verwandelt zu werden (ausser Milchzucker).

Einige derselben gehen, mit Hefe oder andern stickstoffhaltigen Materien versetzt, in Gährung über und liefern Alkohol: Rohrzucker, Krümelzucker, Schleimzucker, Schwammzucker; andre nicht: Milchzucker, Sorbin, Inosit, Eichelzucker, Phycit, Mannazucker, Glycyrrhizin.

Eiweissartige Substanzen rufen mit ihnen auch andre Gährungsprocesse hervor, bei denen Milchsäure, Buttersäure oder Metacetonsäure gebildet werden.

Einige und zwar die häufigst vorkommenden Zuckerspecies sind Kohle-

hydrate, indem sie neben Kohlenstoff Wasserstoff und Sauerstoff in derselben Proportion, wie das Wasser, enthalten. Dieselben sind:

Rohrzucker	$C_{12}H_{10}O_{10}$. HO
Krümelzucker	$C_{12}H_{12}O_{12}$. 2 HO
Schleimzucker	$C_{12}H_{12}O_{12}$. ? HO
Milchzucker	$C_{12}H_{12}O_{12}$
Sorbin	$C_{12}H_{9}O_{9}$. 3 HO
Inosit	$C_{12}H_{12}O_{12}$. 4 HO
Eukalyptuszucker . . .	$C_{24}H_{19}O_{19}$. 9 HO.

Die übrigen Zuckerarten enthalten immer etwas weniger Sauerstoff, als zur Bildung von Wasser aus dem Wasserstoff solchen Zuckers nöthig wäre, sie sind:

Mannazucker	$C_{12}H_{14}O_{12}$
Eichelzucker . . .	$C_{12}H_{12}O_{10}$
Phycit	$C_{12}H_{15}O_{12}$
Glycyrrhizin	$C_{16}H_{11}O_{5}$.

Seiner Zusammensetzung sowie mehrerer seiner Eigenschaften nach scheint das Glycyrrhizin den Zuckerarten gar nicht beigezählt werden zu dürfen.

Alle Zuckerarten, sowie auch sämmtliche sogenannte Kohlenhydrate haben die Eigenschaft mit einander gemein, durch Chlor oder Metallchloride beim Erwärmen suf 100° in glänzend schwarze Massen verwandelt zu werden; ausser Zucker geschieht dies mit Holzfaser, Hanf, Leinen, Baumwolle, Papier, Stärkmehl u. s. w. Man kann daher selbst sehr kleine Mengen aller dieser Stoffe entdecken, wenn man ein mit Zinnchloridlösung getränktes und getrocknetes, rein wollnes Gewebe, Merino, mit der zu untersuchenden Substanz befeuchtet und auf 100° erwärmt; es bildet sich bei Gegenwart eines solchen Kohlenhydrats ein glänzend schwarzer Fleck.

Rohrzucker. $C_{12}H_{10}O_{10} + HO$.

Dieser Zucker findet sich vorzüglich im Zuckerrohr, im Ahorn, in den Wurzeln der Geschlechter *Beta*, *Daucus*, *Althaea* u. s. w.

Zu seiner Bereitung klärt man die frisch ausgepressten Zuckersäfte mit Kalkmilch, dampft sie bis zu einem gewissen Concentrationspunkte ein, kühlt schnell ab, lässt krystallisiren und die süsse Mutterlauge (*Melasse*) ablaufen. Der so gewonnene, noch sehr gefärbte, unreine Zucker (*Rohrzucker*) wird durch Wiederauflösen, Klären mit Kalk und Eiweiss oder Thierkohle gereinigt; dann dampft man ein, stört nach dem Abkühlen die Krystallisation durch Umrühren, bringt die ausgeschiedne, körnige Zuckermasse in Hutformen und befreit sie von anhängender, brauner Mutterlauge

dadurch, dass man aus feuchtem Thon Wasser allmählich hindurchsickern lässt (*Decken*).

Der Rohrzucker krystallisirt, mit 1 At. Wasser verbunden, in geschobenen vier- und sechsseitigen Säulen, phosphorescirt beim Reiben und Stossen im Finstern, verliert durch Schmelzen und durch starkes Einkochen seiner Lösung die Krystallisirbarkeit, schmilzt bei 180° zu einer farblosen Flüssigkeit, die nach dem Erkalten zu einer amorphen Masse erstarrt, *Gerstenzucker;* gegen 215° verwandelt er sich unter Abgabe von 3 At. Wasser in *Caramel;* er löst sich leicht in Wasser und Alkohol auf, seine wässrige Lösung polarisirt das Licht nach rechts; verbindet sich mit einigen Basen, reducirt mehrere Oxyde, wird durch verdünnte Schwefelsäure in Krümelzucker oder in Humin verwandelt, durch Chlor in Zuckersäure, geht, mit Hefe versetzt, in Gährung über.

Eine Auflösung von Rohrzucker, mit Kali und Kupfervitriol versetzt, färbt sich intensiv blau und kann wiederholt aufgekocht werden bei Ueberschuss von Kali, ohne dass sich Kupferoxydul ausscheidet.

Bei der weinigen Gährung muss der Rohrzucker sich erst in Krümelzucker oder Schleimzucker verwandeln, ehe er in Alkohol und Kohlensäure zerfällt. Durch langes Kochen seiner wässrigen Lösung wird er in Ameisensäure, Essigsäure und Humin verwandelt.

Nach Peligot ist das Atomgewicht des Rohrzuckers $= C_6H_5O_5 + HO$; die krystallisirte Bleiverbindung $= PbO \,.\, C_6H_5O_5$; die Barytverbindung $= BaO \,.\, HO + 2\, C_6H_5O_5$; die Natronverbingung nach Soubeiran $= NaO + 2\, HO + 3\, C_6H_5O_5$.

Durch Schmelzen mit Kalihydrat liefert Rohrzucker Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure und Metacetonsäure unter heftiger Gasentwicklung.

Es ist schon in dem Obigen (S. 504) erwähnt worden, dass bei der Behandlung von Zucker mit Kalihydrat sich nicht nur Aceton, sondern auch andre ölige, flüchtige Stoffe von verschiedenem Siedepunkte bilden; neuere Untersuchungen haben gelehrt, dass hierbei eine Reihe von Körpern entsteht, welche die Zusammensetzung $= C_nH_n - {}_3O_3$ haben; diese Körper sind aber nicht etwa Säuren, sondern salzartige Verbindungen, in welchen Aldehyde der ersten Gruppe der Säuren $(= C_nH_nO_2)$ vereinigt sind mit einer neuen Halidbasis $(= C_{12}H_9O)$. Ausserdem bilden sich bräunliche, harzähnliche Stoffe, die durch Kali aufgenommen werden; durch Trennung von diesem zerfallen sie wieder in 3 Stoffe, von welchen einer ein pfeffermünzartig riechendes Oel von der Zusammensetzung $C_6H_7O_2$ bildet. Was von den Umwandlungen jener Halidbasis bekannt, ist bereits oben S. 504 erwähnt worden.

Krümelzucker. $C_{12}H_{12}O_{12} + 2\,HO$.

Dieser Körper, auch Traubenzucker genannt, findet sich in vielen süssen Früchten, im Honig, im Harne der Harnruhrkranken, in geringen Mengen auch im Hühnereiweiss und im Blute gesunder Menschen und Thiere, besonders dem der Lebervenen; bildet sich durch Behandlung von

Stärkmehl, Pflanzenfaser u. dergl. mit verdünnter Schwefelsäure, oder aus Stärkmehl und Malz oder Diastase, wird aus den Pflanzensäften durch Klären derselben mit Eiweiss, Eindampfen und Krystallisiren erhalten, und aus Stärke bereitet, indem man dieselbe mit sehr verdünnter Schwefelsäure kocht, bis Alkohol die Flüssigkeit nicht mehr trübt, und dann die freie Schwefelsäure mit Kreide sättigt, filtrirt und abdampft.

Dieser Zucker krystallisirt mit 2 At. Wasser in kleinen, vierseitigen Tafeln oder blumenkohlartig gruppirten Blättchen, schmeckt weniger süss als Rohrzucker, schmilzt bei 100° und verliert Wasser, wird bei 140° in *Caramel* verwandelt, löst sich schwerer in Wasser als Rohrzucker, wenig in Alkohol, seine wässrige Lösung polarisirt das Licht nach rechts, hat geringere Verwandtschaft zu Basen, als der vorangehende Zucker, bildet mit Kochsalz eine schön krystallisirbare Verbindung ($C_{12}H_{12}O_{12} . 2\ HO + C_{12}H_{12}O_{12} . NaCl$), vierseitige, grosse Doppelpyramiden, geht weit schneller als Rohrzucker mit Hefe in Gährung über und wird durch Säuren ganz wie dieser zersetzt.

Wird zu einer alkoholischen Zuckerlösung eine Auflösung von Aetzkali in Alkohol gesetzt, so fällt eine Verbindung von Zucker mit Kali nieder $= 2\ KO + C_{12}H_{12}O_{12}$. Wird Zuckerlösung mit überschüssigem Kalk versetzt und zu der filtrirten Flüssigkeit Alkohol gefügt, so fällt Zuckerkalk, $2\ CaO + C_{12}H_{12}O_{12}$, nieder als weisse Masse, die an der Luft durch Wasseranziehung durchscheinend wird.

Versetzt man eine Auflösung von Krümelzucker und von Kali so lange mit einer Kupfervitriollösung, als das ausgeschiedne Kupferoxydhydrat sich wieder auflöst, so scheidet sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr bald Kupferoxydul aus; beim Erwärmen scheidet sich das letztre aus, auch wenn wenig Kupfervitriol angewendet worden ist.

Schleimzucker. $C_{12}H_{12}O_{12} + ?\ HO$.

Dieser Körper, der auch *Fruchtzucker*, *Dextrinzucker* oder *Glucose* genannt wird, ist chemisch noch nicht genau erforscht; man ertheilt diesen Namen jedem gährungsfähigen, nicht krystallisirbaren Syrup, sei er Educt von Pflanzensäften oder Honig, oder sei er durch Kochen oder Schmelzen andrer gährungsfähiger Zuckerarten erst gebildet worden; mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Kali giebt er ganz dieselbe Reaction, wie Krümelzucker. Er findet sich auch im obern Theile des Darmcanals pflanzenfressender Thiere, hervorgegangen aus der Verdauung der Zucker- oder Stärkmehlbestandtheile der Nahrungsmittel.

Das Verhalten dieser Zuckerarten zur Circularpolarisation deutet darauf hin, dass wir wenigstens zwei, wo nicht drei Arten nicht krystallisirbaren Zuckers

unterscheiden müssen; der Schleimzucker aus Trauben, Honig, aus Rohrzucker durch Säuren oder Hefe erhalten, polarisirt das Licht nach links, wogegen der Dextrinzucker dasselbe nach rechts polarisirt, während bis zu einem gewissen Grade gekochter Rohrzucker oder Syrupzucker sich indifferent bei der Polarisation verhält.

Schwammzucker.

Derselbe findet sich in vielen Schwämmen; das wässrige Extract der Schwämme wird mit Alkohol extrahirt, woraus der Zucker beim Verdunsten krystallisirt.

Lange, weisse, glänzende, rechtwinklige, vierseitige Prismen, schmeckt weniger süss als Trauben- und Mannazucker, in Wasser und Alkohol schwerer löslich als Rohrzucker; gährungsfähig; in concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit rother Farbe, auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein weisses Coagulum aus.

Sorbin. $C_{12}H_9O_9 . 3\,HO$.

Wird der Saft der Vogelbeeren nach dem Auspressen längere Zeit der Schimmelbildung und Gährung überlassen, so scheidet sich aus der filtrirten und stark concentrirten Flüssigkeit das Sorbin in schönen Oktaëdern mit rectangulärer Basis aus; die Krystalle sind durchsichtig, farblos, hart, knirschen zwischen den Zähnen, spec. Gewicht 1,654 bei 10°; von sehr süssem Geschmacke, sehr leicht in Wasser löslich, in siedendem Alkohol nur wenig, geht mit Hefe nicht in Gährung über; die Lösung dieses Zuckers dreht die Polarisationsebene nach links. Durch Salpetersäure wird es in Oxalsäure verwandelt. Mit Alkalien erhitzt, färbt es sich gelb und entwickelt Caramelgeruch. Beim Erhitzen schmilzt es, wird gelb, verbreitet Caramelgeruch und hinterlässt eine voluminöse Kohle. Kupferoxydsalze mit Kali werden dadurch wie durch Krümelzucker reducirt.

Wird das Sorbin einige Zeit auf 150 bis 180° erhitzt, so bleibt ein dunkelrother Rückstand, der hauptsächlich aus *Sorbinsäure*, $C_{32}H_{18}O_{15}$, besteht. Bei 120° getrocknet, bildet diese Säure eine dunkelrothschwarze amorphe Masse, die unlöslich ist in Wasser und Alkohol, dagegen in Alkalien mit Sepiafarbe löslich.

Milchzucker. $C_{12}H_{12}O_{12}$.

Derselbe findet sich in der Milch der Säugethiere, sowie auch in den Samen einiger Vegetabilien; aus den Molken wird er durch Abdampfen erhalten.

Er krystallisirt in geschobenen, vierseitigen Prismen oder Rhomboëdern, ist hart, knirscht zwischen den Zähnen, schmeckt schwach süss, fast mehlig, schmilzt bei gelindem Erhitzen und verliert sein Krystallwasser, löst sich langsam in Wasser auf, fast gar nicht in kaltem Alkohol, wohl aber in heissem; dreht die Polarisationsebene des Lichts nach rechts, verbindet sich mit Basen, reducirt Kupferoxyd zu Oxydul, wird durch verdünnte Mineralsäuren, sowie auch durch Citronensäure und Essigsäure in Krümelzucker, durch thierische Häute in Milchsäure, durch Salpetersäure in *Schleimsäure* verwandelt; geht, mit Bier- und Weinhefe auf gewöhnliche Weise versetzt, nicht in weinige Gährung über; erst wenn er durch Vermittlung von Säuren oder stickstoffhaltigen Körpern sich in Krümelzucker umgesetzt hat, zerfällt er in Alkohol und Kohlensäure; in Berührung mit thierischen Häuten, Leim oder eiweissartigen Stoffen, die einige Zeit an der Luft gelegen haben, erleidet er gleich dem Rohr- und Krümelzucker in seiner Lösung eine Umwandlung zu Milchsäure, die bei weiterer Metamorphose des stickstoffhaltigen Gährungsmittels in Buttersäure übergeht.

Gegen eine Lösung von Kupfervitriol und Kali verhält sich der Milchzucker wie Krümelzucker, nur mit dem Unterschiede, dass er noch schneller reducirend wirkt.

Inosit. $C_{12}H_{12}O_{12} + 4\,HO$.

Diese Zuckerart ist bis jetzt nur in dem Safte des Herzfleisches gefunden worden. Wenn man aus der Mutterlauge des Kreatins aus Muskeln (vergl. oben S. 438) den Baryt durch Schwefelsäure entfernt und beim Verdunsten der vom schwefelsaurem Baryt abfiltrirten Flüssigkeit die flüchtigen Säuren entfernt hat, krystallisirt neben schwefelsaurem Kali dieser Zucker, sobald man jener sauren Flüssigkeit nach und nach starken Alkohol zusetzt. Durch Auslesen lassen sich die von Mutterlauge durch Auspressen getrockneten Krystalle leicht vom schwefelsaurem Kali trennen, leicht aber auch durch etwas kochendes Wasser, von welchem Inosit leichter als schwefelsaures Kali gelöst wird. Ohne vorausgegangene Destillation kann man den *Inosit* auch erhalten, wenn man zur Abscheidung des Baryts nur so viel Schwefelsäure anwendet, dass noch ein kleiner Theil Baryt in der Lösung bleibt. Schüttelt man nun so lange mit Aether, bis die frei gewordenen Säuren entfernt sind, so krystallisirt auf allmählichen Zusatz von Alkohol der Inosit in schönen Krystallen.

Dieser Zucker krystallisirt in farblosen klinorectangulären Prismen

die an der Luft verwittern und bei 100° alles Krystallwasser verlieren; von süssem Geschmacke, leicht löslich in Wasser, schwer in starkem Weingeist, unlöslich in Alkohol und Aether; aus der kochenden weingeistigen Lösung krystallisirt er beim Erkalten in glänzenden, cholesterinähnlichen Blättchen; über 210° schmilzt er zu einer klaren Flüssigkeit, bei noch höherer Temperatur zersetzt er sich. Durch Abdampfen mit Salzsäure wird er nicht verändert, ebensowenig durch Kochen mit Aetzkali; mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Kali giebt er eine blaue Lösung, scheidet aber weder nach längerm Stehen, noch beim Kochen Kupferoxydul aus; mit Hefe geht er nicht in die weinige Gährung über, mit Käse oder Fleisch aber in Milchsäure- und Buttersäuregährung.

Dampft man Inositlösung mit Salpetersäure auf Platinblech bis fast zur Trockne ein, übergiesst den Rückstand mit Ammoniak und etwas Chlorcalcium und verdunstet dann vorsichtig bis zur Trockne, so entsteht eine lebhaft rosenrothe Färbung, welche noch 1/50 Gran Inosit erkennen lässt.

Mannazucker. $C_{12}H_{14}O_{12}$.

Diese Zuckerart, auch *Mannit* genannt, findet sich keineswegs blos in *Fraxinus Ornus* und einigen Larixarten, sondern auch in mehrern Schwämmen, z. B. *Agaricus piperatus*, *Cantharellus esculentus*, in einigen Seegewächsen, den Generibus *Laminaria*, *Rhodomenia*, *Alaria*, *Fucus* angehörend; so ist er auch in *Triticum repens* gefunden worden (*Extr. graminis*). Noch unentschieden ist, ob dieser Zucker sich durch einen eigenthümlichen Gährungsprocess aus rohrzuckerhaltigen Pflanzensäften bilden könne,

Man erhält den Mannazucker sehr leicht durch Auskochen der Manna mit Alkohol; aus der filtrirten Flüssigkeit scheidet er sich beim Erkalten aus; durch Umkrystallisiren in Alkohol wird er leicht rein erhalten.

Aus alkoholischer Lösung ausgeschieden bildet dieser Zucker stern- oder warzenförmig gruppirte Blättchen und Nadeln, aus wässriger Lösung kann er aber in rechtwinkligen, vollkommen durchsichtigen Prismen erhalten werden, schmeckt ziemlich süss, bei 166° schmilzt er ohne Wasserverlust und erstarrt bei 162° wieder krystallinisch, ist in Wasser und heissem Alhohol sehr leicht löslich, dagegen wird er von kaltem absolutem Alkohol fast gar nicht aufgelöst; der geistigen Gährung ist er nicht fähig, seine Lösung dreht die Polarisationsebene des Lichts weder rechts noch links; mit Chlornatrium geht er gleich dem Krümelzucker eine krystallisirbare

Verbindung ein (= $NaCl + C_{12}H_{14}O_{12}$). Durch längeres Kochen mit Salpetersäure liefert er Oxalsäure und Zuckersäure; durch concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure wird er in *Nitromannit* verwandelt. Wird Mannit mit Oxalsäure auf 110° erhitzt, so bildet sich unter Entwicklung von Ameisensäure und Kohlensäure *ameisensaurer Mannit*, $C_{12}H_{12}O_{10} + 2\ C_2HO_3$; mit Schwefelsäure vereinigt er sich zu einer gepaarten Säure, $C_{12}H_{11}O_9 + 6\ SO_3 + 3\ HO$, welche Baryt- und Kalksalze nicht praecipitirt; Silberoxyd wird sehr rasch reducirt, nicht aber Kupferoxyd, mit Kalihydrat geschmolzen giebt er Metaceton, aber kein Aceton.

Wird seine Lösung mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Kali versetzt, so entsteht eine blaue Flüssigkeit, es wird aber kein Kupferoxyd ausgeschieden, weder bei längerem Stehen noch beim Kochen.

Nitromannit, *explosiver Mannit*, $C_{12}H_8O_6 . 6\ NO_5$, ist krystallisirbar, in Aether und heissem Alkohol leicht löslich, beim Erkalten wieder daraus krystallisirend, unlöslich in Wasser, explodirt beim Stossen, Reiben oder Erwärmen auf das Heftigste.

Eichelzucker. $C_{12}H_{12}O_{10}$.

Derselbe findet sich in den Früchten der Eichen; er krystallisirt ohne Wasser in farblosen Prismen, schmilzt bei 235° und giebt dann ein krystallinisches Sublimat unveränderten Zuckers, nur ein geringer Theil der Substanz zersetzt sich bei dieser Temperatur; mit Hefe geht seine Lösung nicht in Gährung über, so auch nicht mit Käse; durch Salpetersäure wird er nur in Oxalsäure, nicht in Schleimsäure verwandelt. Mit Kali gekocht, bräunt sich die Lösung dieses Zuckers nicht; Kalk nimmt diese Zuckerlösung wenig auf, leicht aber Baryt; mit Kali und Kupfervitriol gekocht, scheidet dieser Zucker nur wenig Kupferoxydul und zwar sehr langsam aus; durch basisch essigsaures Bleioxyd wird er nicht gefällt, wiewohl auf nachmaligen Ammoniakzusatz. Die gummiartige Barytverbindung ist = $BaO . C_{12}H_{12}O_{10} . HO$ zusammengesetzt.

Phycit. $C_{12}H_{15}O_{12}$.

Dieser Zucker ist in *Protococcus vulgaris* gefunden worden; er krystallisirt in rectangulären Prismen, hat keine Wirkung auf polarisirtes Licht, schmeckt süss, geht mit Chlornatrium keine Verbindung ein, wird durch Kochen mit Kali nicht verändert, reducirt Kupferoxyd aus alkalischer Flüssigkeit nur schwierig, geht nicht in Gährung über, giebt mit Salpetersäure Oxalsäure.

Eukalyptuszucker. $C_{24}H_{19}O_{19} + 9\,HO$.

Diese Zuckerart ist in verschiedenen Species von Eukalyptus auf van Diemens Land gefunden worden; sie fliesst gleich der Manna aus den Pflanzen aus. Aus dem rohen Zucker gleich dem Mannazucker gewonnen, krystallisirt er in kleinen weissen prismatischen Nadeln, bildet aber meist warzige Crusten, schmeckt weniger süss als Manna, löst sich leicht in Wasser und heissem Alkohol, schlägt sich aber beim Erkalten daraus fast vollständig nieder, schmilzt bei 100° unter Verlust von 5 At. Wasser; längere Zeit auf 80° erhalten, verliert er ohne zu schmelzen 7 At. Wasser und schmilzt dann erst bei 132°.

Glycyrrhizin. $C_{16}H_{11}O_5 . HO$.

Das *Wurzelsüss* oder *Lakritzzucker* findet sich in der Wurzel von *Glycyrrhiza glabra* und *echinata* (vielleicht identisch mit dem der Wurzel von *Abrus precatorius*); wird erhalten, wenn man eine Abkochung jener Wurzel mit Schwefelsäure fällt, den Niederschlag mit Alkohol auszieht, die Lösung mit kohlensaurem Kali neutralisirt und abdampft, oder, wenn der wässrige Auszug mit basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt, der wohlausgewaschene Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt und der Abdampfungsrückstand wiederholt in Alkohol gelöst wird.

Es bildet ein hellgelbes, ziemlich glänzendes, vollkommen amorphes Pulver, von angenehm süssem Geschmack, schmilzt bei 200° zu einer dunkelbraunen, klaren Masse, lässt sich entzünden und verbrennt mit klarer, rusender Flamme, ist nicht gährungsfähig und ohne Einfluss auf die Circularpolarisation, vereinigt sich mit Säuren zu unlöslichen, mit Alkalien zu löslichen Salzen und ist überhaupt sehr geneigt, sich mit Basen zu verbinden, so dass seine Lösung aus Chlorbariumlösung einen Niederschlag giebt, der eine Barytverbindung dieses Körpers ist.

Mit Schwefelsäure bildet das Glycyrrhizin eine in Wasser nur wenig, in absolutem Alkohol aber leicht lösliche Verbindung, welche Lakmus nicht röthet und entsprechend der Formel $3\,(C_{16}H_{11}O_5 . HO) + SO_3$ zusammengesetzt ist.

Zweite Gruppe: Gummiarten.

Diese Stoffe, oft auch *Pflanzenschleime* genannt, finden sich fast in allen Pflanzen, jedoch von nicht völlig gleichen Eigenschaften; die ge-

meinschaftlichen Charaktere derselben sind: feste, im trocknen Zustande meist weisse, durchscheinende Massen, ohne Spur von Krystallisation, leicht pulverisirbar, geruchlos, von schwachem, schleimigem Geschmack; sie lösen sich in kaltem und kochendem Wasser zu schleimigen Flüssigkeiten, werden daraus durch Alkohol und Bleiessig gefällt; sie sind unlöslich in Alkohol und Aether; ohne Reaction auf Pflanzenfarben; verbinden sich leicht mit Basen; schmelzen und verkohlen beim Erhitzen; werden durch concentrirte Mineralsäuren zersetzt, durch verdünnte in Krümelzucker verwandelt.

Wird eine Gummilösung mit Kali versetzt und dann eine verdünnte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd hinzugefügt, so entsteht ein blauer Niederschlag, der gekocht werden kann, ohne dass er schwarz wird.

Am reinsten erhält man das Gummi, wenn man es aus der Pflanze mit kaltem Wasser auflöst, aus der Lösung durch etwas Salzsäure enthaltenden Alkohol fällt, dann wieder in Wasser löst, nochmals durch salzsäurehaltigen Alkohol fällt und endlich nach wiederholter Auflösung durch reinen Alkohol.

Acacin. $C_{12}H_{10}O_{10}$.

Dieser Körper findet sich im *Gummi arabicum*, fliesst von selbst aus einigen Bäumen, den Geschlechtern *Mimosa* und *Acacia* angehörend; die wässrige Lösung desselben wird durch kieselsaures Kali gefällt; sie giebt mit Boraxlösung ein durchscheinendes Coagulum, mit Eisenchlorid eine braune Gallerte und mit Quecksilberoxydul einen weissen Niederschlag; es wird durch Salpetersäure in Schleimsäure verwandelt; bis 180° erhitzt verliert dasselbe, indem es gelblich wird und bereits eine Umwandlung erleidet, 1 Aeq. Wasser.

Cerasin.

Dasselbe schwitzt aus den Bäumen des Genus *Prunus* aus, giebt mit Wasser eine weniger schleimige Lösung; wird weder von kieselsaurem Kali, noch Borax, noch Eisenchlorid gefällt, durch Bleiessig erst nach längerer Zeit; es giebt mit Zinnchlorid eine dichte Gallerte und wird von Salpetersäure in Schleimsäure umgewandelt.

Bassorin. $C_{24}H_{19}O_{19}$.

Dieser Körper, vorzugsweise Pflanzenschleim genannt, findet sich weit verbreitet im Pflanzenreiche, theils ziemlich rein, theils mit Basen,

theils mit Kali- und Kalksalzen, auch mit Gummi gemengt, vorzüglich im Traganthgummi, der Althaewurzel, der Salepwurzel, im Leinsamen u. s. w.

Man erhält ihn durch blosses Auspressen vieler Substanzen mit Wasser oder durch Behandlung der ausgepressten Säfte mit Kalilauge und Auswaschen oder Fällen derselben mit Alkohol.

Getrocknet ist er durchscheinend, hart, ohne Geruch und Geschmack, quillt in kaltem Wasser auf, löst sich nicht in kochendem Wasser, Alkohol und Aether, ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben, verbindet sich leicht mit Basen und Salzen, löst sich in Alkalien auf, ohne verändert zu werden; zersetzt sich im feuchten Zustande sehr bald in warmer Luft; schmilzt und verkohlt beim Erhitzen und wird durch Salpetersäure in Schleimsäure verwandelt.

Dextrin. $C_{12}H_{10}O_{10}$.

Dieser Körper ist ein künstliches Gummi; es bildet sich sehr leicht bei der Behandlung von Stärke oder Pflanzenfaser mit erwärmter, verdünnter Schwefelsäure, oder durch Digestion von Stärke mit Wasser und Malz oder Diastase bei + 70° und wird daher auch *Stärkmehlgummi* genannt.

In seinen allgemeinen Eigenschaften stimmt es völlig mit den natürlichen Gummiarten überein; es unterscheidet sich von denselben nur dadurch, dass es von Bleiessig und Zinnoxyd sogleich gefällt wird, nicht aber von Eisenchlorid, und dass es mit Salpetersäure digerirt keine Schleimsäure, sondern Oxalsäure liefert; seinen Namen hat es daher, dass seine wässrige Lösung die Polarisationsebene des Lichts nach Rechts dreht. Wird eine Dextrinlösung mit Kali und etwas schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt, so entsteht, ohne Spur eines Niederschlags, eine tief blau gefärbte Flüssigkeit, welche, wenn man sie eine Zeit lang stehen lässt, sich nicht verändert, woraus aber, wenn sie bis 85° erhitzt wird, sich alsbald ein rother, krystallinischer Niederschlag von Kupferoxydul absetzt.

Dritte Gruppe: Stärkmehlarten.

Diese Art von Stoffen ist am weitesten im Pflanzenreiche verbreitet, in grösserer Menge wird sie angehäuft gefunden in den Samen aller Kotyledonengewächse, in vielen Wurzeln, im Stamme mehrerer Monokotyledonen und in einigen Flechtenarten; es giebt aber kaum eine Pflanze oder einen Pflanzentheil, in welchem man nicht, wenigstens bei einem gewissen Grade

der Entwicklung, durch die mikroskopisch-chemische Untersuchung Stärkmehl nachzuweisen vermöchte.

Die verschiedenen Species des Stärkmehls haben folgende Eigenschaften mit einander gemein: sie sind fest, nicht krystallisirbar, mehlig, ohne Geschmack und Geruch, unlöslich in Alkohol, Aether und kaltem Wasser, löslich in heissem Wasser, aus dem sie sich beim Erkalten wieder ausscheiden; ohne Reaction auf Pflanzenfarben; schmelzen beim Erhitzen, blähen sich auf, verkohlen und entwickeln brenzliche Dämpfe; werden durch Iod eigenthümlich gefärbt; aus ihren Lösungen durch Gerbsäure und Bleiessig gefällt, durch verdünnte Mineralsäuren in Krümelzucker, durch kochende concentrirte Salpetersäure in Sauerkleesäure und Zuckersäure, ohne Spur von Schleimsäure, verwandelt; mit concentrirter Schwefelsäure destillirt, liefern sie Essigsäure und Ameisensäure.

Amylon. $C_{12}H_{10}O_{10}$.

Diese am weitesten verbreitete Species wird vorzugsweise *Stärkmehl* genannt; sie wird hauptsächlich aus dem Saamen der Getreidearten, aus den Kartoffeln, aus dem Marke der Sagopalme und einigen Wurzeln gewonnen.

Zur Darstellung des Stärkmehls zerkleinert man die genannten Pflanzensubstanzen und spült sie in einem Seihtuche mit kaltem Wasser aus; das ablaufende milchige Wasser setzt in der Ruhe die Stärke ab; dieselbe wird durch mehrmaliges Aufrühren in frischem Wasser gereinigt und getrocknet; enthält sie, wie aus den Saamen der Gräser, viel Pflanzenleim, so lässt man sie mit Wasser sich von selbst säuern oder versetzt sie durch Zusatz von säuerlichem Wasser in Gährung; durch die gebildete Säure wird der Pflanzenleim aufgelöst und mit Wasser entfernt.

Das Stärkmehl bildet, unter dem Mikroskop betrachtet, meistentheils weisse, rundliche Körperchen, welche äusserlich von einer festern Umhüllung, innerlich aber aus mehr oder weniger dichten concentrischen Lagen einer mehr oder weniger festen Substanz bestehen und keinen flüssigen Kern enthalten; sie sind in verschiedenen Pflanzen von verschiedener Grösse und Gestalt, so z. B. oft in Stäbchen u. dergl.; in heissem Wasser lösen sie sich bis auf die Hüllen auf, scheiden sich aber beim Erkalten als *Kleister* aus; auf einem Reibstein zerrieben und mit kaltem Wasser übergossen, bilden sie ebenfalls eine kleisterartige Masse; beim Erhitzen

schmelzen sie und werden in auflösliches Gummi verwandelt; durch Iod wird das Stärkmehl schwarzblau gefärbt, in geringster Menge von Iod noch schön blau.

Durch Chlor, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, arsenige Säure mit Quecksilberchlorid wird diese Färbung verhindert oder aufgehoben.

Ist Stärke längere Zeit mit Wasser in Berührung, so erzeugt sich Milchsäure; durch Wasser und Diastase wird die Stärke bei erhöhter Temperatur in Stärkmehlgummi und Krümelzucker verwandelt; mit concentrirter Salpetersäure giebt sie *Xyloïdin.*

Die Stärke verbindet sich leicht mit Säuren, besser noch mit Basen, auch mit einigen Salzen.

Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Amylon entsteht Stärkeschwefelsäure, deren Zusammensetzung noch nicht vollständig constatirt ist; sie enthält 2 Aeq. Schwefelsäure, von denen jedoch das eine seine Sättigungscapacität verloren hat; sie bildet eine farblose, amorphe, hygroskopische Masse, löst sich leicht in Wasser, schmeckt angenehm sauer, fällt weder Blei- noch Barytsalze, fängt schon bei 20° an, sich in Schwefelsäure und den Paarling zu zersetzen, bildet mit Basen amorphe Salze.

Mit concentrirter Salzsäure und Braunstein erhitzt, liefert das Amylon *Chloral,* mit Kalihydrat geschmolzen dagegen *Metaceton* oder *Metacetonsäure.*

Xyloïdin, $C_{12}H_8O_8 . 2 NO_5$ oder vielleicht $C_{12}(H_8 . 2 NO_4) O_{10}$, wird nicht blos durch Einwirkung von Salpetersäure (von 1,5 spec. Gew.) auf Stärkmehl, sondern auch auf Gummi, Sägespähne u. dergl. ohne Entwicklung salpetriger Säure gebildet; aus der gebildeten Lösung wird das Xyloïdin durch Wasser gefällt; farblose in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Masse, die sich bei 150° entzündet und unter Zurücklassung von Kohle verbrennt.

Inulin, $C_{12}H_{10}O_{10}$.

Dieser Körper, auch *Alantstärkmehl* genannt, findet sich in vielen Wurzeln, namentlich in denen von *Inula Helenium*, *Cichorium Intybus*, *Leontodon Taraxacum* und den Knollen der Georginen; um es rein darzustellen, werden die zerkleinerten Wurzeln kurze Zeit mit Wasser ausgekocht und die heissfiltrirte Flüssigkeit mit Bleizuckerlösung zur Fällung fremder Stoffe versetzt, das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und die filtrirte Flüssigkeit bis zur Bildung eines Häutchens eingedunstet, das ausgeschiedene Inulin wird dann wieder in Wasser gelöst und durch Alkohol ausgefällt.

Beim Erkalten heisser Lösungen scheidet sich das Inulin als zartes weisses Pulver ab, es schmilzt über 100° und giebt Wasser ab, bildet dann eine grauweisse, schuppige, leicht pulverisirbare Masse; von Iod wird es gelb gefärbt; schon durch anderthalbstündiges Behandeln mit kochendem

Wasser wird es fast vollständig in einen nicht krystallisirbaren Zucker ($C_{24}H_{21}O_{21}$ oder 2 $C_{12}H_{10}O_{10}$ + HO) verwandelt; mit Salpetersäure liefert es kein Xyloïdin. Es reducirt leicht die Salze von Silber und Kupfer, ja selbst die von Blei; es wird dadurch grossentheils in Huminsäuren verwandelt.

Lichenin. $C_{12}H_{10}O_{10}$.

Dieser Körper findet sich in vielen Flechten; vorzüglich ist er in der *Cetraria islandica* nachgewiesen und deshalb auch *Flechtenstärkmehl* genannt worden.

Man gewinnt ihn auf folgende Weise: die zerschnittene Flechte wird einige Zeit mit kaltem Wasser in Berührung gelassen, welches etwas kohlensaures Kali enthält, damit der bittre Extractivstoff ausgezogen werde, darauf kocht man es mit Wasser aus, filtrirt heiss und lässt erkalten. Hierauf löst man die ausgeschiedene gelbgraue Gallerte in concentrirter Salzsäure auf und fällt mit absolutem Alkohol.

Das Lichenin bildet keine kuglichen Körner, wie das Amylon, und ist auch vollkommen amorph und gleichartig in den Pflanzenzellen vertheilt; frisch gefällt bildet es eine blassgelbliche, gallertartige Substanz, die sich in kochendem Wasser vollkommen klar auflöst und beim Verdunsten der Lösung auf der Oberfläche Häutchen bildet; das frisch gefällte Lichenin quillt in Wasser auf und wird durch Iod blau gefärbt, wird es dagegen in Wasser gekocht, so wird es dadurch nicht mehr blau, sondern bräunlichgrün gefärbt; indessen erhält es die Eigenschaft, durch Iod gebläut zu werden, wieder, sobald es aus der wässrigen Lösung wieder durch Alkohol gefällt wird.

Paramylon. $C_{12}H_{10}O_{10}$.

Diese Substanz ist in den Körpern der *Euglena viridis*, eines Infusoriums, entdeckt worden; die Thiere werden mit Aether und Weingeist und dann durch ein kochendes Gemenge von Salzsäure und Weingeist extrahirt; der mit Wasser angerührte Rückstand wird auf ein baumwollenes Tuch gebracht, welches die Paramylonkörner durchtreten lässt, die Hüllen der Thiere aber zurückhält; durch Auflösen in Kalilauge und Fällen mit Salzsäure wird die Substanz gereinigt.

Das Paramylon bildet eine blendend weisse, in Wasser und verdünnten

Säuren unlösliche Substanz, welche weder durch Schwefelsäure noch durch Diastase in Zucker verwandelt wird; nur durch längeres Kochen mit rauchender Salzsäure wird es in eine süssschmeckende, gährungsfähige Substanz verwandelt. Bei 200° schmilzt es und verwandelt sich in eine in Wasser lösliche Substanz.

Vierte Gruppe: Pflanzenzellstoffe.

Diese Stoffe haben ihren Namen nicht etwa daher, dass sie in den Zellen der Vegetabilien vorzugsweise enthalten sind, sondern deshalb weil sie die eigentliche Hüllenmembran oder Wand der Pflanzenzellen entweder bilden oder überziehen und verdecken; sie bilden daher das eigentliche Skelet der Pflanzen. Sie gehören zu den unlöslichsten Substanzen nicht blos dieser Gruppe, sondern der organischen Stoffe überhaupt; keiner der hierhergehörigen Körper kann unzersetzt aufgelöst oder mit irgend einem anderen Stoffe in irgend einer bestimmten Proportion verbunden werden; diese Stoffe sind hauptsächlich im Holze und in den holzigen Theilen der Pflanzen angehäuft.

Es scheint indessen, als ob an den ursprünglichen, die Zellen bildenden Stoff, Cellulose, der selbst keineswegs immer einerlei Art und Zusammensetzung ist, sich später bei der Verholzung ein anderer Stoff anlege und diesen gleichsam überziehe, incrustirender Stoff; letzterer, die eigentliche Holzsubstanz, Lignin, ist durch seine Zusammensetzung von ersterer verschieden.

Cellulose. $C_{12}H_{10}O_{10}$.

Der vegetabilische *Zellstoff*, auch *Xylon* genannt, wird am reinsten erhalten aus Hollundermark, jungen Wurzeln, aber auch aus andern verkleinerten Pflanzentheilen, wenn man sie mit verschiedenen indifferenten, sowie sauren und alkalischen Lösungsmitteln behandelt, um die ihm anhängenden löslichen Stoffe zu entfernen. Schwedisches Filterpapier ist die reinste Cellulose.

Die reinste Cellulose bildet eine schwammartige Masse, unlöslich in allen Menstruen, jedoch nicht ganz unlöslich in Alkalien, durch Schwefelsäure sowohl als durch Diastase kann sie in Dextrin verwandelt werden.

Wird Cellulose mit einem Gemenge von 4 Th. concentrirter Schwefel-

säure und 1 Th. Wasser behandelt, so schwillt sie namentlich beim Reiben zu einer klaren Gallerte an, welche anfangs ganz steif ist, allmählich aber dünnflüssig wird; Zusatz von Wasser oder Alkohol scheidet weisse Flocken ab, die in heissem Wasser, Alkohol und Aether unlöslich sind, aber die merkwürdige Eigenschaft zeigen, durch Iod gleich dem Stärkmehl blau gefärbt zu werden; es unterscheidet sich aber vom Stärkmehl wesentlich dadurch, dass durch Wasser das Iod ausgewaschen und somit die blaue Farbe dem Iod wieder entzogen werden kann, was beim Stärkmehl durchaus nicht der Fall ist. Man hat diesen Umwandlungsstoff der Cellulose deshalb *Amyloïd* genannt; seine Zusammensetzung wurde entsprechend der Formel: $C_{48}H_{41}O_{41}$ gefunden. Dieser Stoff löst sich übrigens in Schwefelsäure leicht wieder auf und wird durch Wasser unverändert daraus gefällt; starke Salpetersäure löst ihn ohne Gasentwicklung auf, beim Kochen damit liefert er Oxalsäure; von Salzsäure wird er nur schwierig gelöst, durch Ammoniak aber nicht daraus gefällt; von Ammoniak wird er nicht aufgelöst. In starker Kalilauge quillt er auf und löst sich dann im zugefügten Wasser auf, durch Essigsäure wird er grösstentheils daraus gefällt. Auch durch längere Einwirkung von Alkalien wird die Cellulose in eine Substanz verwandelt, die von Iod dunkelviolett, ja fast schwarz gefärbt wird. Faule Kartoffeln enthalten ein Ferment, durch welches die Cellulose aufgelöst und zerstört, Stärkmehl aber durchaus unverändert gelassen wird

Man hat die Bildung dieses Stoffes und dessen Reaction gegen Iod zur Erkennung der Cellulose benutzt.

Werden nämlich aus Cellulose bestehende Pflanzengewebe mit Schwefelsäure und Iodtinctur befeuchtet, so färben sie sich schön blau; die Färbung verschwindet aber allmählich wieder besonders auf Zusatz von Wasser.

Der Stoff, welcher die Hüllenmembran der Pflanzenzellen bildet, scheint aber weder in allen Pflanzen noch in allen ihren Theilen vollkommen derselbe zu sein; so hat man ihn in manchen Perispermien $= C_{24}H_{19}O_{19}$ zusammengesetzt gefunden. Ferner kommt auch in den Zellen mancher niedern Pflanzen, z. B. des Hefenpilzes, eine Zellenmembran vor, die zwar gleiche Zusammensetzung mit der Cellulose hat, aber nicht jene Reaction mit Schwefelsäure und Iodtinctur giebt. Das Suberin aus Kork, dessen Zusammensetzung durch die Formel $C_{25}H_{20}O_3$ ausgedrückt werden kann, wird durch Schwefelsäure und Iod nicht gebläut und liefert mit Schwefelsäure huminartige Substanzen. Endlich ist noch die Substanz der Pflanzencuticula zu unterscheiden, welche rücksichtlich ihrer Zusammensetzung zwischen Cellulose und Suberin steht; wird durch die stärkste Schwefelsäure nicht angegriffen.

Lignin. $C_{24}H_{19}O_{19}$.

Diesen Namen hat man dem eigentlichen Holzstoffe, d. h. jenem die Cellulose incrustirenden Stoffe beigelegt; derselbe kann jedoch nicht isolirt

dargestellt werden, da er aus den Alkalien, in denen er bei der Extraction des Holzes aufgelöst wird, nicht wieder ausgeschieden werden kann, indem er sich in Ulminsäure verwandelt.

Der gebleichte Holzfaserstoff, d. h. das natürliche Gemenge von Zellstoff und Holzstoff, ist fasrig, zähe, spec. Gew. = 1,5, in allen Medien unlöslich; bei der trocknen Destillation giebt er sehr verschiedene Zersetzungsproducte, unter denen vorzüglich vegetabilische Kohle und Holzessig zu nennen sind. Von Salpetersäure wird dieser Stoff anfangs gelb gefärbt, bei längerer Digestion aber grossentheils in Oxalsäure verwandelt; von Schwefelsäure wird er in Gummi und Krümelzucker, auch Holzschwefelsäure umgewandelt. Bei längerer Einwirkung von Alkalien zersetzt sich der Pflanzenfaserstoff allmählich, beim Kochen damit erzeugt sich vorzüglich Humus; schmilzt man ihn mit fixen, kaustischen Alkalien, so bildet sich auch oxalsaures Kali.

Es darf hier wohl nicht unerwähnt bleiben, dass in die Nomenclatur dieser Stoffe heutzutage eine wahre Confusion eingerissen ist, von Lignum abgeleitete Namen ertheilen die Franzosen der Cellulose und ihren Derivaten; was sie aber *matière incrustante* heissen, nennt Mulder (und wir nach ihm) Lignin; dagegen will Berzelius die Cellulose Lignin oder Xylin genannt wissen, giebt aber dem incrustirenden Stoff keinen besondern Namen.

Pyroxylin, *Nitrolignin, Schiessbaumwolle,* $C_{24}H_{17}O_{17} + 5\,NO_5$, wird durch Einwirkung des ersten Hydrats der Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) auf Baumwolle und andre cellulosehaltige Substanzen gebildet; man wendet zu ihrer Bildung jedoch am besten 1 Th. gewöhnliche concentrirte Salpetersäure und 2 Th. concentrirte Schwefelsäure oder 1 Th. Salpeter und 3 Th. Schwefelsäure an; Baumwolle braucht nicht viel länger als 1 Minute in dem Gemisch gelassen zu werden, dichtere Cellulosesubstanzen dagegen viel länger; die veränderte aber noch ganz unverändert erscheinende Substanz wird mit Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Die so erhaltene farblose Substanz ist ohne Geschmack und Geruch, unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aether, besonders in essigsaurem Aethyloxyd und Methyloxyd, ohne Reaction auf Pflanzenfarben; sie ist entzündlich und verbrennt unter einer geringen Deflagration, ohne Kohle zu hinterlassen (wodurch sie sich vom Xyloïdin unterscheidet); sie entzündet sich aber erst bei 158 bis 160°; auch durch einen heftigen Schlag kann sie zum Explodiren gebracht werden; beim Erwärmen wird sie stark negativ elektrisch; wird sie längere Zeit auf 150° erhitzt, so giebt sie salpetrige Säure ab und verliert die Fähigkeit, zu explodiren. Aus der Lösung in Essigaether bleibt das Pyroxylin pulverförmig zurück; in gewöhnlichem Aether schwillt das Pyroxylin zuerst zu einer Gallerte auf und löst sich allmählich in mehr zugesetztem Aether auf; beim Verdunsten bleibt erst eine glashelle, farblose Gallerte (Collodium) zurück, welche zu einem durchsichtigen Firniss oder auf Glas zu farblosen durchsichtigen Häutchen austrocknet. In starker Salpetersäure löst sie sich erst bei 70° auf und wird daraus durch Wasser als eine mehr dem Xyloïdin ähnliche Substanz gefällt. Schwefelsäure von 1,68 spec. Gew. löst sie unverändert auf, zersetzt sie aber beim Erwärmen; in Aetzammoniak ist sie unlöslich; von kalter Kalilauge wird sie langsam aufgelöst, beim Erwärmen färbt sich die Flüssigkeit braun und es entsteht daraus durch Essigsäure kein Niederschlag.

Zweite Hauptabtheilung: Allgemein verbreitete stickstoffhaltige Körper.

Die in diese Abtheilung gehörigen Körper bieten gleich den stickstofflosen in ihrer Zusammensetzung, ja selbst in ihren wesentlichsten Eigen-

schaften die grössten Aehnlichkeiten dar, so dass der Chemiker sie ohne Kenntniss ihrer physiologischen Wichtigkeit zusammengruppiren würde. Waren aber über die Zusammensetzung der stickstofflosen Körper noch mancherlei Zweifel, so gilt dies in viel höherm Grade von diesen stickstoffhaltigen Körpern, bei denen das empirische Resultat der Elementaranalysen noch weit weniger im Stande ist, uns einen Anhalt für eine theoretische Formel (als kurzen Ausdruck der chemischen Constitution) zu geben. Die Ursache, weshalb so viel irrige Ansichten über diese Stoffe namentlich in die Medicin übergegangen sind, ist hauptsächlich in der unzureichenden Kenntniss dessen zu suchen, was uns zur Aufstellung einer Formel für die chemische Constitution eines Körpers berechtigt. Es dürfte daher an diesem Orte nicht ganz unpassend sein, wiederholt die Punkte hervorzuheben, aus denen der Chemiker allein eine chemische Formel abzuleiten befugt ist, damit wir ein richtiges Urtheil über die chemischen Formeln dieser noch sehr problematisch constituirten Körper erlangen.

Wir können uns allerdings aus der nackten Elementaranalyse ebenfalls einen Schluss auf die atomistische Zusammensetzung erlauben, d. h. wir können zur blossen Uebersicht über das Verhältniss einzelner Elemente zu einander aus der procentischen Zusammensetzung eines Körpers für diesen eine so empirische Formel berechnen. Allein ein solches Verfahren ist nur dann erlaubt, eine solche Berechnung kann nur dann einigermassen wissenschaftlichen Werth haben, wenn wir einerseits überzeugt sind, dass wir es mit einer *chemisch vollkommen reinen*, unvermengten Substanz zu thun haben, und wenn, nachdem dieses wirklich constatirt ist, die bei der Elementaranalyse *unvermeidlichen Untersuchungsfehler* erheblich kleiner sind, d. h. wenn die Schwankungen in dem procentischen Resultate der Analyse weit geringer sind, als jede andre Formel, wie gerade die berechnete, bedingen würde. Solche Schwankungen, die oft eine ganze Analyse zur atomistischen Berechnung untauglich machen, kommen insbesondere beim Wasserstoff vor; das Atomgewicht dieses Elements ist so gering, dass oft schon die geringsten Schwankungen in der aus den einzelnen Analysen abgeleiteten procentischen Zusammensetzung die atomistische Formel des Körpers um eines oder mehrere Atome von Wasserstoff verschieden machen können. Hierzu kommt, dass die Elementaranalyse selbst sehr oft gerade in dem Wasserstoffgehalte der organischen Substanz die bedeutendsten Schwankungen zeigt, weil namentlich das Austrocknen einer organischen Substanz oft nur ein relatives ist

und die meisten Substanzen zu hygroskopisch sind, als dass sie nicht trotz aller angewendeten Vorsicht Wasser aus der Luft condensirten. Relativ nannten wir das Austrocknen, weil bei vielen Substanzen sich gar nicht bestimmen lässt, bei welchem Temperaturgrade und nach welcher Zeit sie wirklich als ausgetrocknet, als bereits zersetzt oder als wasserhaltig anzusehen sind. Aus dem Allen geht hervor, dass gerade bei Körpern von so hohem Atomgewichte, wie es die differenten stickstoffhaltigen, organischen Stoffe sind, sich die Atomenzahl des Wasserstoffs am wenigsten mit Sicherheit wird bestimmen lassen. Die Atomgewichte derselben Stoffe sind aber oft so hoch, und die Ungewissheit, ob diese Substanzen wirklich frei von allen Einmengungen seien, so gross, dass auch die Zahl der Kohlenstoffatome sich aus dem empirischen Resultate der Analyse nicht mit Sicherheit berechen lässt. Da wir aber bei der Elementaranalyse eines organischen Körpers dessen Sauerstoffgehalt nicht direct bestimmen können, sondern ihn nur aus dem Verluste, d. h durch Subtraction der gefundenen Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffmengen von dem Gewichte der zur Analyse verwendeten Substanz berechnen, so müssen sich nothwendigerweise die Untersuchungsfehler in der Zahl des Sauerstoffs summiren und es kann somit wenigstens in vielen Fällen gerade der in der Analyse bezeichnete Sauerstoffgehalt als die unsicherste Zahl angesehen werden.

Würden aber alle diese Mängel, die der Berechnung der atomistischen Formel aus den nackten Resultaten von Elementaranalysen eines organischen Körpers anhaften, möglichst vermieden oder in dem vorliegenden Falle = 0 zu achten sein, so würde die aufgestellte empirische Formel immer nur einen *problematischen* Werth haben, so lange nicht die Sättigungscapacität des Körpers durch directe Versuche bestimmt ist, d. h. so lange nicht das aus der Sättigungscapacität des Körpers berechnete Atomgewicht mit dem aus der Analyse abgeleiteten im Einklang gefunden worden ist. Ohne Kenntniss der Sättigungscapacität eines Körpers würden wir also, selbst bei übrigens vollkommen exacten, zweifellosen Unterlagen, keine Garantie für das wahre Atomgewicht eines Körpers, für dessen atomistische Zusammensetzung haben. Wir wüssten z. B. nicht, ob Milchsäure und Amylon $= C_6 H_5 O_5$ oder $C_{12} H_{10} O_{10}$ oder $C_{24} H_{20} O_{20}$ zusammengesetzt seien. Leider stossen wir gerade unter den Stoffen dieser Abtheilung auf eine Menge Substanzen, deren atomistische Zusammensetzung nicht durch Vergleichung mit ihrer Sättigungscapacität geprüft werden konnte. Die Substanzen dieser Abtheilung lassen sich nämlich entweder gar nicht mit andern Stoffen in

einer bestimmten Proportion verbinden, oder sie vereinigen sich damit in mannigfaltigen Proportionen, so dass nicht zu eruiren ist, welche eigentlich als die neutrale Verbindung anzusehen sein dürfte. Die Schwankungen in den Zahlen der Sättigungscapacität sind aber bei dieser Classe von Körpern oft nicht geringer als die der Zahlen in der Elementaranalyse, d. h. das aus der Sättigungscapacität berechnete Atomgewicht ist ebenso unsicher als das aus der Elementaranalyse abgeleitete.

Wenn man diesen in der Chemie allgemein anerkannten Regeln folgt und diesen Betrachtungen gemäss die Eigenschaften der Körper dieser Classe durchgeht, so wird man leicht einsehen, was eigentlich von den für die Zusammensetzung dieser Körper aufgestellten Formeln zu halten ist und wie leichtsinnig man diese problematischesten aller Formeln für die Physiologie ausgebeutet hat, um diese in ein neues Labyrinth verworrener Träume und phantastischer Fictionen zu führen. Dieser Mangel einer vernünftigen Kritik, dieses vollkommne Ignoriren einer in einer Wissenschaft bereits allgemein gültigen und anerkannten leidenden Maxime, diese Oberflächlichkeit in der Kenntniss dessen, was die Wissenschaft eigentlich fordert, hat viele Leute endlich dahin geführt, auch von Gemengseln mehrerer und dazu variabel construirter Stoffe, z. B. Blut, Galle, Muskeln u. dergl., Elementaranalysen darzustellen und daraus atomistische Zusammensetzungen berechnen zu wollen.

Wusste man auch nicht, dass jene thierischen Flüssigkeiten auch im physiologischen Zustande ihre nähern Bestandtheile in sehr verschiedenen und veränderlichen Proportionen enthalten, war man auch unbekannt damit, aus wie verschiedenen, sehr discreten morphologischen Elementen die Muskelbündel bei der mikroskopisch-anatomischen Untersuchung zusammengesetzt sich zeigen, so durfte man seine selbstbewusste Versündigung an den ersten Principien der Chemie nicht damit beschönigen, dass die unchemischen Versuche wenigstens physiologische Resultate geben könnten, während die Physiologie von der Chemie exact erforschte Thatsachen, wissenschaftliche Wahrheiten erwartet, nicht aber chemische Irrlichter, Trugbilder einer chemischen Phantasie.

Die folgenden allgemeinen Eigenschaften der dieser Classe angehörigen Körper werden uns am besten beweisen, wie wenig dieselben geeignet sind, mit unsern heutigen Hülfsmitteln so behandelt zu werden, dass aus ihrer Zerlegung und aus ihren Verbindungsverhältnissen ein sicherer, wissenschaftlicher Schluss auf ihr Atomgewicht, auf die wahrscheinlichste

Gruppirung ihrer Elemente, kurz auf ihre theoretische Zusammensetzung gezogen werden könnte.

Im lufttrocknen Zustande sind sie sämmtlich fest, pulverförmig oder bilden leimartige, spröde, durchscheinende Lamellen; im feuchten Zustande sind sie bald durchscheinend, bald undurchsichtig weiss, bald fest und elastisch, bald weich, zäh und klebrig, bald gallertartig, schlüpfrig; kein einziger dieser Stoffe ist krystallisationsfähig, wodurch uns also eines der wichtigtigsten Mittel entgeht, sie chemisch rein darzustellen; sie sind ferner ohne Geschmack und Geruch, wenn solcher nicht durch beigemengte Substanzen bedingt ist; in Wasser ist die grosse Mehrzahl derselben unlöslich, und die wenigen derselben, die in Wasser löslich sind, können leicht in eine darin unlösliche Modification übergeführt werden; trotz dem, dass Wasser ihre physischen Eigenschaften bedingt oder verändert, trotz dem, dass sie in trocknem Zustande ausserordentlich schnell Wasser aus der Luft condensiren (also äusserst hygroskopisch sind), sind sie nicht sehr geneigt, mit demselben entschiedene Hydrate, also wahre chemische Verbindungen, zu bilden; in Alkohol, Aether und andern indifferenten Menstruis sind sie unauflöslich.

Kein einziger dieser Stoffe ist flüchtig (wodurch wir wieder eines Hülfsmittels zu deren Reindarstellung beraubt sind). Beim Erhitzen schmelzen zwar sehr viele derselben, aber stets erst, nachdem ihre Zersetzung begonnen hat. Nachdem sie Wasser abgegeben haben, entwickeln sie bei höherer Temperatur neben Ammoniak eine grosse Anzahl verschiedener stickstoffhaltiger, basischer und neutraler, so wie auch stickstofffreier Producte; es entwickelt sich dabei ein widriger Geruch, den man gewöhnlich mit dem verbrannten Horns vergleicht. Von den durch diesen Process entstandenen und im Destillate enthaltenen Substanzen wird weiter unten (unter den Producten der trocknen Destillation organischer Körper) ausführlicher die Rede sein.

Schon durch anhaltendes *Kochen mit Wasser* werden sie sämmtlich metamorphosirt, ja man hat sie nach den Veränderungen, die sie beim Erhitzen mit Wasser erleiden, eingetheilt in *eiweissartige* und *leimgebende*.

Von *Essigsäure* und andern organischen Säuren, so wie von gewöhnlicher Phosphorsäure werden sehr viele der hierher gehörigen Substanzen unverändert aufgelöst, und zum Theil auch durch andre Mineralsäuren, wenn diese im höchsten Grade mit Wasser verdünnt sind.

Von *concentrirten Mineralsäuren* werden sie dagegen fast

sämmtlich zersetzt; in Schwefelsäure quellen viele derselben gallertartig auf, ebenso in Salzsäure; es bilden sich bei längerer Digestion neben Ammoniaksalzen braune, humusartige Substanzen, welche hauptsächlich Leucin und Tyrosin und eine krystallisirbare, flüchtige, übelriechende Substanz, die nicht genauer untersucht ist, enthalten. Von concentrirter Salpetersäure werden sie alle, namentlich beim Erwärmen, mehr oder weniger intensiv gelb gefärbt. Schon durch anhaltendes Kochen mit Wasser werden sie sämmtlich metamorphosirt; ja man hat sie sogar nach den Veränderungen, die sie beim Erhitzen mit Wasser erleiden, eintheilen wollen in eiweissartige und leimgebende Stoffe.

Am genauesten sind die Veränderungen studirt worden, welche die fraglichen Stoffe bei der *Einwirkung oxydirender Substanzen*, z. B. durch Chromsäure oder Braunstein und Schwefelsäure erleiden; merkwürdiger Weise gehören die stickstofffreien Producte sämmtlich den Säuren der von uns beschriebenen ersten Gruppe an, von der Ameisensäure an bis zur Capronsäure oder deren Aldehyden und ausser diesen Benzoësäure und Bittermandelöl; neben Ammoniak bilden sich dabei nur wenig stickstoffhaltige Producte, nämlich die Nitrile einiger von jenen Säuren, von denen neben Blausäure hauptsächlich Valeronitril zu nennen ist.

Von *ätzenden fixen Alkalien* werden die wenigsten jener Substanzen so aufgelöst, dass sie durch Säuren wieder unverändert ausgefällt werden; die meisten erfordern zu ihrer Lösung eine concentrirte Lauge, länger andauernder Einwirkung und Mithülfe von Wärme; sie werden aber *unter diesen Bedingungen* vollständig zersetzt, gleich jenen, die sich in verdünnter, kalter Lauge unverändert auflösen. Da die meisten der hierher gehörigen Substanzen neben den gewöhnlichen Elementen organischer Körper noch Schwefel enthalten, so ist der nächste Erfolg der Einwirkung erwärmter Alkalilaugen der, dass ihnen der Schwefel unter Bildung von Schwefellebern und unterschwefligsauren Salzen entzogen wird; Ammoniakentwicklung findet in der Regel auch hier schon statt; allein weit bedeutender wird dieselbe bei Anwendung höherer Wärmegrade und concentrirter alkalischer Laugen; neben dem Ammoniak verflüchtigt sich aber noch Kohlensäure und Ameisensäure und es entstehen in dem Decoct neue Körper, Säuren, stickstoffhaltige, basische und indifferente Körper, z. B. Leucin, Glycin, Protid u. s. w.

Werden endlich diese Stoffe mit Alkalien gemengt und erhitzt, so bildet sich neben den gewöhnlichen Producten der trocknen Destillation dieser

Substanzen, d. h. neben kohlensaurem Ammoniak und den Säuren der ersten Gruppe, sehr viel Cyanalkali, Leucin und Tyrosin u. dergl.

Besonders hervorzuheben ist aber endlich die Fähigkeit dieser Substanzen, ohne sichtliche oder erkennbare Mitwirkung andrer Stoffe, lediglich durch Einwirkung der gewöhnlichen atmosphaerischen Einflüsse, sogenannten spontanen Zersetzungsprocessen, mit einem Worte der *Fäulniss*, zu unterliegen. Während es erwiesen ist, dass andre organische, sonst sehr leicht zersetzbare Körper, z. B. Harnstoff, selbst unter den günstigsten Bedingungen durch die Atmosphaere keine Zersetzung erleiden, sobald sie wirklich chemisch rein sind: wird der Zusammenhang der Elementarmolecüle dieser Substanzen durch die gewöhnlichsten atmosphaerischen Einflüsse so leicht erschüttert, dass sie namentlich bei Gegenwart von Wasser und mittlerer Temperatur schon nach wenigen Stunden oder Tagen sich zu zersetzen beginnen. Die Dauer ihres Widerstandes gegen jene Einflüsse, d. h. der Anfang ihrer Zersetzung hängt sehr von dem Cohaesionszustande ab, in welchem die Molecüle dieser Stoffe befindlich sind. Die in den thierischen Geweben zu dichteren, unlöslicheren Massen abgelagerten Stoffe gehen weit langsamer in Fäulniss über, als die fein vertheilten oder in Wasser gelösten. Sehnensubstanz geht später in Fäulniss über als geronnenes Eiweiss und dieses wieder langsamer als ungeronnenes, flüssiges. Was die Producte der Fäulniss dieser Substanzen betrifft, so sind sie zwar noch nicht nach allen Richtungen hin untersucht, allein folgende Stoffe treten bei der Fäulniss der meisten dieser Substanzen auf: kohlensaures Ammoniak, Schwefelammonium, buttersaures und baldriansaures Ammoniak, Leucin, Tyrosin u. dergl.

Schliesslich ist noch eine Eigenschaft dieser Körper nicht zu übersehen; dieses ist nämlich die, dass sie stets *in Begleitung* von andern Stoffen und zwar vorzugsweise von *Fett-*, *Alkali-* und besonders *Kalksalzen* vorkommen, von denen sie entweder nur schwierig oder gar nicht ohne Zersetzung getrennt werden können. Bei den meisten dieser Substanzen ist es sogar noch unentschieden, ob nicht ein Theil jener Beimengungen chemisch mit ihnen verbunden ist. Obgleich solcher chemischer Verbindungen, z. B. zwischen Caseïn und phosphorsaurem Kalk, nur wenige wirklich nachgewiesen sind so sind viele Chemiker doch nicht abgeneigt, einen Theil jener begleitenden Stoffe als chemisch gebunden zu betrachten, da die gewöhnlichsten, indifferentern Lösungsmittel sie zu trennen nicht im Stande sind und die kräftigern Agentien zersetzend oder wenigstens umwandelnd

auf die Hauptsubstanz einwirken; dies gilt z. B. hauptsächlich von dem diese Stoffe begleitenden Kalk- und Talkerdephosphat. Die in Wasser löslichen Körper dieser Classe, wie Albumin, Caseïn u. s. w., können aber aus den angeführten Gründen nie in chemisch reinem Zustande erhalten und bei ihnen sonach die Frage gar nicht entschieden werden, ob jene Beimischungen chemisch gebunden oder mechanisch beigemengt sind. Im Betreff der unlöslichen, besonders in den thierischen Geweben angehäuften Substanzen tritt noch ein andrer Umstand hinzu, der unsre Kenntniss dieser Körper als einfach chemisch reine Substanzen zweifelhaft macht; denn wir haben dort keine Garantie oder oft sogar einige Wahrscheinlichkeit dafür, dass in dem thierischen Gewebe zwei oder mehr einfache chemische Substanzen mechanisch an einander abgelagert und so innig mit einander gemengt sind, wie im Pflanzenzellgewebe die Cellulose und der incrustirende Stoff. Beim Behandeln mit kräftigeren Lösungsmitteln können wir nämlich in der Regel nicht entscheiden, ob das Gelöste mit dem Ungelösten als verschiedener Stoff ursprünglich nur gemengt war, oder ob es als Zersetzungsproduct eines Körpers von complicirter Zusammensetzung zu betrachten sei.

Noch würde vielleicht die Darstellung dieser Substanzen in chemisch reinem Zustande und eine genauere Erkenntniss ihrer chemischen Constitution zu erzielen sein, wenn sich nur die Mehrzahl derselben mit andern chemischen Körpern in bestimmten Proportionen und womöglich zu einer einzigen neutralen Verbindung vereinigen liesse; allein leider ist dies nur bei den wenigsten der Fall; viele geben zwar mit Alkalien, mit den Oxyden der meisten schweren Metalle und selbst mit Säuren offenbar chemische Verbindungen, allein fast immer sind diesen Verbindungen andre Körper oder andre Verbindungen beigemengt, so dass bei der Analyse kein bestimmtes Verhältniss zwischen dem einen und dem andern Stoffe ausfindig gemacht werden kann. Denn sehen wir ab von den eingemengten Alkali- und Erdsalzen, so finden wir doch diese Körper z. B. mit Bleioxyd in mehr als einer Proportion vereinigt; diese Verbindungen entstehen und bestehen dann gleichzeitig neben einander und können nicht von einander getrennt werden; wenn man dann eine solche Verbindung analysirt, so findet man das Bleioxyd bald in grösserer bald in geringerer Menge, je nachdem mehr oder weniger von der basischen Verbindung der neutralen beigemengt ist. Darum ist bei sehr vielen dieser Substanzen, trotz dem, dass sie mit Metalloxyden ganz entschieden chemische Verbindungen eingehen,

die Sättigungscapacität und das Atomgewicht durchaus nicht zu bestimmen.

Was die Eintheilung der Körper dieser Classe in einzelne Gruppen betrifft, so möchten wir hier wiederum einem physiologisch-chemischen Eintheilungsprincipe folgen; es darf dies hier um so weniger unpassend erscheinen, als uns die Chemie für jetzt eigentlich noch im Stiche lässt. Bei der mangelhaften Kenntniss, die wir über die chemischen Qualitäten der einzelnen Substanzen dieser Classe besitzen, lässt sich eben ein rein chemisches Moment für die Gruppirung dieser Stoffe nicht finden. Die Physiologie kommt uns aber hier insofern zu Hülfe, als sie uns andeutet, welche dieser Stoffe wohl als die ursprünglichen, die protogenen im Organismus und welche erst durch vital-chemische Processe aus jenen entsprossen, als deren Abkömmlinge (Derivate) zu betrachten seien. Die Protogenen oder Aborigines jener Stoffe zeigen so ausserordentliche Aehnlichkeit untereinander, dass die Chemiker nur sehr geringe, schwankende und relative Unterschiede zwischen ihnen auffinden konnten. Es war daher nichts natürlicher, als dass man in diesen bis dahin „*eiweissartige*" genannten Körpern ein gemeinschaftliches Radical, einen gemeinschaftlichen Grundstoff muthmasste; Mulder glaubte denselben gefunden zu haben und nannte ihn seiner hohen Bedeutung wegen *Proteïn;* die natürlich vorkommenden eiweissartigen Stoffe aber sah er als Combinationen dieses Proteïns mit Schwefel und Phosphor oder blos mit Schwefel an und nannte sie daher *Proteïnverbindungen.* Können wir dieselben aber nach dem heutigen Stande unsrer Kenntnisse nicht füglich mehr als Verbindungen eines solchen Radicals ansehen, so möchte es doch vorläufig vergönnt sein, den von Mulder ihnen ertheilten Namen *Proteïnkörper* für diese wichtigsten Bestandtheile des thierischen Organismus beizubehalten. Wir ziehen daher in der ersten Gruppe dieser Classe chemischer Stoffe die Proteïnkörper oder eiweissartigen Materien in nähere Betrachtung. Da aber die Physiologie erwiesen hat, dass alle andern stickstoffhaltigen Thiersubstanzen aus jenen Proteïnkörpern hervorgehen, so fassen wir unter der zweiten Gruppe alle diejenigen im Thierkörper allgemeiner verbreiteten Stoffe zusammen, die als *nähere Derivate* jener Stoffe zu betrachten sind.

Die *entferntern Derivate* der Proteïnkörper sind Harnstoff, Harnsäure, Kreatin u. s. w. Diese sind schon in dem Obigen ausführlicher behandelt, weshalb sie hier nicht mehr in Frage kommen.

Erste Gruppe: Proteïnkörper.

Die in diese Gruppe gehörigen Körper, welche sich nicht blos im Thierreiche, sondern zum Theil auch im Pflanzenreiche vorfinden, sind lange Zeit hindurch nur für verschiedene isomere Modificationen einer und derselben Substanz gehalten worden, während man sie in letzterer Zeit für Verbindungen eines gemeinschaftlichen Grundstoffs mit Schwefel oder andern Körpern ansah. Wie schwierig aber diese Frage zu entscheiden ist, wird man leicht einsehen, wenn man die Eigenschaften dieser Körper vergleicht und die obigen Auseinandersetzungen über Bestimmung der Atomgewichte dieser Körper, sammt den mit ihnen angestellten Elementaranalysen in Erwägung zieht. Man wird sich dann eher darüber wundern, dass man überhaupt gewagt, schon eine Theorie ihrer Zusammensetzung aufzustellen, als darüber, dass man bis heute über ihre Zusammensetzung und ihr gegenseitiges Verhältniss noch nichts Positives erforscht hat. Es liegen uns über die Proteïnkörper die genauesten Analysen vor und dennoch lässt sich noch kein entscheidendes Urtheil über ihre Constitution fällen. Die Genauigkeit der Analysen eines Mulder ist unzweifelhaft; allein diese Analysen können eben nicht genauer sein als die Hülfsmittel der heutigen analytischen Chemie es gestatten, d. h. die empirischen Resultate der Untersuchung dieser Körper sind noch der Art, dass sich mit wissenschaftlicher Sicherheit kein bestimmter Schluss über ihre atomistische Zusammensetzung daraus ziehen lässt; eine aus den jetzt vorliegenden Analysen abgeleitete Formel ihrer chemischen Constitution bleibt daher eine Fiction, und zwar um so mehr, als sich aus einer Analyse oft mit gleichem Rechte mehrere verschiedene Formeln ableiten lassen. Ja es fehlen uns hier sogar noch die analytischen Unterlagen, um eine einigermaassen logisch berechtigte Hypothese aufstellen zu können.

Die Eigenschaften der am häufigsten vorkommenden Proteïnkörper sind folgende: die *lösliche Modification*, d. i. gewöhnlich die natürlich vorkommende, bildet im eingetrockneten Zustande eine schwach gelbliche, durchscheinende, zerreibliche Masse ohne Geruch und ohne eigenthümlichen Geschmack, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether; aus der wässrigen Lösung wird sie durch Alkohol praecipitirt und dadurch meist im Wasser unlöslich; die wässrige Lösung reagirt meist auf Pflanzenfarben entweder sauer oder alkalisch, allein diese Reaction rührt von beigemischter

Säure oder beigemischtem Alkali her. Diese wässrige Lösung wird durch die meisten Metallsalze gefällt, und es findet sich im Niederschlage neben dem Proteïnkörper meist Säure und Base des angewendeten Salzes. Durch Alkalien, sowie durch vegetabilische Säuren werden die meisten aus ihrer wässrigen Lösung nicht gefällt, wohl aber durch Mineralsäuren (ausser gewöhnlicher Phosphorsäure) und durch die Gerbsäuren. Alle Proteïnkörper haben das Eigenthümliche, dass ihre mit Essigsäure oder einer andern sie nicht praecipitirenden Säure versetzten Lösungen schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Zusatz neutral reagirender Alkalisalze, Salmiak, Chlorkalium, schwefelsaures Natron u. dergl. vollständig niedergeschlagen werden; der Niederschlag ist in reinem Wasser meistens wieder löslich, wird aber aus der Lösung durch Sauerstoff praecipitirt, dagegen durch Kohlensäure wieder aufgelöst.

In den *unlöslichen* Zustand werden sie übergeführt: die meisten durch Kochen, einige auch durch Essigsäure, fast alle durch Mineralsäuren; mit diesen bilden sie zunächst unlösliche Verbindungen, aus denen sie selbst durch Sättigung der Säure nicht wieder in die lösliche Modification verwandelt werden können. Auch die durch Salze gefällten Proteïnkörper sind dadurch meistens in die unlösliche Modification übergegangen.

Die unlöslichen Proteïnkörper oder deren unlösliche Modificationen sind im getrockneten Zustande weiss, pulverisirbar, frisch gefällt, meist schneeweiss, flockig oder klumpig oder zäh und leimartig, geruch- und geschmacklos, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, unlöslich nicht blos in Wasser, sondern auch in Alkohol, Aether und allen indifferenten Menstruis; von Alkalien werden sie sämmtlich mehr oder weniger leicht aufgelöst und werden daraus durch blose Neutralisation derselben gefällt. Gegen verschiedne Säuren verhalten sie sich sehr verschieden, von concentrirter *Essigsäure* und andern Pflanzensäuren, sowie von gewöhnlicher Phosphorsäure werden sie sämmtlich *aufgelöst* und (was für die Proteïnkörper charakteristisch ist) daraus *durch gelbes sowohl als rothes Blutlaugensalz gefällt.* Mässig concentrirte Mineralsäuren lassen sie ungelöst, verbinden sich aber damit, und diese Verbindungen haben wenigstens zum Theil das Eigenthümliche, dass sie zwar in saurem Wasser unlöslich sind, sich aber in säurefreiem, destillirtem Wasser leicht auflösen, nachdem sie vorher zu einer Gallerte angeschwollen sind. In concentrirter Schwefelsäure schwellen sie zwar auch gallertartig auf, sie werden aber dadurch gebräunt und zersetzt. Sehr charakteristisch ist für sie ihr Verhalten gegen concentrirte

Salpetersäure und besonders gegen Salzsäure; durch erstere Säure werden sie beim Erhitzen *intensiv citronengelb* gefärbt; von *concentrirter Salzsäure* dagegen werden sie *bei gelinder Wärme und hinlänglichem Luftzutritt allmählich intensiv blau* gefärbt und zum Theil zu einer blauen Flüssigkeit aufgelöst. Alle diese Stoffe werden durch eine Flüssigkeit, die durch Auflösen von 1 Th. Quecksilber in 2 Th. einer 4½ Aeq. Wasser enthaltenden Salpetersäure entstanden ist, *intensiv roth* gefärbt. Durch Iodlösung werden sie intensiv braungelb gefärbt. Bei der trocknen Destillation, bei der Fäulniss, bei der künstlichen Zersetzung durch oxydirende Substanzen verhalten sich die Proteïnkörper ganz so, wie wir es oben von den Stoffen dieser Classe im Allgemeinen gezeigt haben; sie liefern dieselben, dort nahmhaft gemachten Zersetzungsproducte.

Alle Proteïnkörper enthalten Schwefel; derselbe ist in den natürlichen und gekochten Stoffen sehr leicht nachzuweisen, entweder durch Erhitzen derselben auf Silberblech mit etwas Alkali (an dem gelbbraunen Flecke von Schwefelsilber) oder dadurch, dass ihre alkalische Lösung, wenn sie einige Zeit gekocht worden ist, mit stärkern Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt oder mit essigsaurem Bleioxyd Schwefelblei ausscheidet. Merkwürdig ist aber, dass die Proteïnstoffe auch Schwefel in einem Zustande oder in einer Verbindung enthalten können, wo die genannten Prüfungsmittel keine Reaction auf Schwefel geben.

Solche Körper waren es, die Mulder früher für sein Proteïn d. h. den schwefelfreien Bestandtheil der Proteïnstoffe hielt. Mulder hat sich überzeugt, dass das vordem so genannte Proteïn Schwefel enthält. Bei der Behandlung der eiweissartigen Stoffe mit verdünnter Kalilauge, wie sie zur Darstellung des vermeintlichen Proteïns empfohlen wurde, verlieren dieselben die Eigenschaft, auf Anwendung jener Prüfungsmittel die Gegenwart von Schwefel zu verrathen. Mulder sucht diese Erfahrung nach folgender Hypothese zu deuten: es sei nämlich in denjenigen Verbindungen, welche eine Schwefelreaction geben, Sulphamid = H_2N . S enthalten, während die andern, welche keine solche Reaction eintreten lassen, an unterschweflige Säure gebunden sein sollen. Thatsache ist es allerdings, dass alle jene Verbindungen bei der Digestion mit ätzenden, fixen Alkalien Ammoniak entwickeln, und dass die, welche die Schwefelreaction geben, mehr Stickstoff enthalten, als die, welche keine solche mehr geben; allein trotzdem bleibt die Annahme von Sulphamid in jenen Stoffen immer eine etwas gewagte Hypothese, erstens, weil jenes Sulphamid an und für sich noch gänzlich unbekannt ist, und zweitens weil eine Verbindung von dithioniger Säure mit einer organischen Substanz ebenso unerwartet ist als die Erfahrung, dass solche nicht durch stärkere Säuren aus ihrer Verbindung ausgetrieben werden sollte; und endlich geben dithionigsaure Salze, namentlich beim Erhitzen mit organischen Substanzen, auf Silberblech die deutlichste Reaction. Ebenso nimmt Mulder z. B. im Eiweiss den Phosphor als Phosphamid H_2N . P an; auch dieser Körper ist rein hypothetisch (das Gerhardt'sche Phosphamid ist eine ganz andre Substanz, deren Amidnatur übrigens noch zu bezweifeln ist). Dies nur einige der Gründe, welche uns bestimmen, die Mulder'sche Ansicht einstweilen nur als eine wissenschaftliche

Fiction gelten zu lassen. Mulder erhielt, indem er von der Zusammensetzung der eiweissartigen Stoffe, welche die Schwefelreaction geben, die Elemente des Sulphamids und von der jener, welche eine solche Reaction nicht zeigen, die Elemente der dithionigen Säure abzog, einen Complex von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, der bei allen jenen Verbindungen vollkommen gleiche Verhältnisse oder höchstens eine geringe Zunahme von Sauerstoff zeigte; dieser Complex enthält in 100 Th. = 54,7 Kohlenstoff, 6,8 Wasserstoff, 14,2 Stickstoff und 24,3 Sauerstoff. Für diesen Complex, der nach Mulder die wahre Zusammensetzung des vollständig schwefelfreien Proteïns ausdrückt, berechnet er die Formel: $C_{36}H_{25}N_4O_{10} + 2\ HO$.

Der durch obige Reaction nicht nachweisbare Schwefel kann nur auf trocknem Wege entdeckt und quantitativ bestimmt werden, d. h. man schmilzt die trockne organische Substanz mit einem Gemenge von salpetersauren und kohlensauren oder ätzenden Alkalien im Silbertiegel zusammen, bis die geschmolzene Masse vollkommen weiss geworden ist, und bestimmt aus der rückständigen Salzmasse die gebildete Schwefelsäure. Eine andre bei nicht zu geringem Schwefelgehalte organischer Stoffe brauchbare Methode ist folgende: man macht eine Mischung von Soda, Stärkmehl und auf Schwefel zu prüfender Substanz und glüht auf Platindraht im Reductionsfeuer, bringt dann die Probe mit einem Tropfen Wasser auf ein Uhrglas und setzt einen kleinen Krystall von Natriumnitroprussid zu; bei Gegenwart von Schwefel wird die Flüssigkeit prachtvoll purpurfarben.

Seit Beendigung der Mulder'schen Untersuchungen über die Proteïnkörper haben sich in der theoretischen Chemie mehrere andere Anschauungen über die *Constitution* complexer organischer Körper geltend gemacht. Man hat sich von der starren Theorie organischer Radicale (in der die Mulder'sche Ansicht noch wurzelt) entfernt und mehr den Vorstellungen von Paarung, salzartiger Verbindung, Substitution u. s. w. Raum gegeben. Die unerwarteten Entdeckungen der Spaltungsweise des Amygdalins, Asparagins, Salicins und Populins, die Entdeckungen der Ammoniakalkaloïde und ihrer theoretischen Constitution, endlich die Beobachtung, dass viele stickstoffhaltige Körper bei verschiedenen Zersetzungsweisen einzelne jener flüchtigen Alkaloïde liefern, geben dem Glauben einigen Grund, dass auch die Proteïnsubstanzen jenen complexen Körpern analog constituirte Stoffe sein möchten, in welchen mehrere nähere Bestandtheile gepaart oder salzartig verbunden enthalten seien. So hat man aus dem Casein durch Behandlung mit Alkalien und mit Chlor Methylamin enthalten. Für eine solche Anschauungsweise möchte auch der merkwürdige Umstand sprechen, dass das Haematokrystallin mancher Thiere in Prismen, das anderer dagegen in Tetraëdern krystallisirt; bei der grossen chemischen Aehnlichkeit dieser Substanzen lässt sich nun denken, dass in der einen z. B. ein Körper wie Methylamin, in der andern Aethylamin als näherer Bestandtheil enthalten sei. Allein zur weitern Durchführung einer solchen Hypothese fehlt es heute noch an allen Anhaltspunkten, da die bisherigen Untersuchungen gerade über

die nächsten Umsetzungsproducte der Proteïnkörper fast gar keinen Aufschluss geben.

Albumin.

Dieser Körper, auch *Eiweissstoff* genannt, findet sich in den meisten thierischen Flüssigkeiten, sowie auch in vielen Pflanzensäften, besonders in allen Gemüsepflanzen. Um ihn möglichst rein zu erhalten, dampft man Blutwasser oder Eiweiss im luftleeren Raume unter 50° ab und extrahirt den Rückstand mit Aether und Alkohol (0,9); destillirtes Wasser löst von dem Rückstande den grössten Theil als noch salzreiches Albumin auf, während ein alkalifreies und salzarmes ungelöst zurückbleibt, welches letztere dann das möglich reinste, lösliche Albumin repraesentirt. Reiner kann das coagulirte Albumin, welches nirgends im thierischen Organismus, nicht selten jedoch in Pflanzen vorzukommen scheint, erhalten werden aus eiweisshaltigen Flüssigkeiten durch Fällen mit Salzsäure; man wäscht den Niederschlag noch mit Säuren aus, löst den Rückstand in Wasser und fällt mit kohlensaurem Ammoniak; der Niederschlag wird noch mit Alkohol und Aether extrahirt.

Das *lösliche Albumin* bildet eine blassgelbliche, durchscheinende Masse oder ein weisses Pulver ohne Geruch, Geschmack und Reaction auf Pflanzenfarben, giebt mit Wasser eine schleimige Lösung; trocken lässt es sich, ohne unlöslich zu werden, bis 100° erhitzen; die Auflösung gerinnt bei 63° vollkommen; durch concentrirten Alkohol wird es coagulirt, sowie auch durch Säuren, ausser durch Essigsäure. Mit den Alkalien scheint es lösliche Salze zu geben; durch Lab wird es nicht coagulirt; im Uebrigen hat es die angeführten Eigenschaften der löslichen Proteïnkörper. Bemerkenswerth ist noch, dass das lösliche Eiweiss beim Gerinnen stets einen Theil seines Schwefels verliert, und nach dem Gerinnen die Flüssigkeit etwas stärker alkalisch reagirt.

Für die Erkenntniss des löslichen Albumins in thierischen Flüssigkeiten, besonders pathologischen, sind noch folgende, seine Coagulirbarkeit betreffende Verhältnisse sehr beherzigenswerth: im normalen Blutwasser, sowie im Eiweiss der Eier ist das Albumin mit *Natron* verbunden; diese Flüssigkeiten verdanken daher zum Theil dem Natronalbuminat ihre alkalische Reaction; dieses Albumin gerinnt beim Erhitzen seiner mässig verdünnten Lösung nicht in Flocken, sondern in Form einer *weissen, undurchsichtigen Gallerte*, oder, wenn grössere Klumpen sich ausscheiden, bleibt doch die darüberstehende Flüssigkeit milchig oder opalisirend. Solches Albumin ist *nicht filtrirbar*, d. h. die Flüssigkeit geht trüb durch's Filter und hört dann bald auf abzulaufen, da das Eiweiss die Poren des Filters verstopft; es ist daher ein arger Fehler der

Analysen der meisten thierischen Flüssigkeiten, dass man solches Albumin quantitativ bestimmen zu können geglaubt hat.

Enthält eine pathologische Flüssigkeit neben jenem Natronalbuminat *freie oder kohlensaure Alkalien*, oder setzen wir zu einer gewöhnlichen Eiweisslösung noch Alkali hinzu, so verliert das Albumin vollkommen seine Gerinnbarkeit; es geht aber beim Erhitzen in den unlöslichen Zustand über, was daraus erhellt, dass es schon durch blosse Neutralisation mit Essigsäure gleich dem Caseïn praecipitirt wird. Solche alkalische, nicht gerinnbare Eiweisslösungen pflegen beim Erhitzen am Boden des Gefässes weisse, fest anhaftende und zum Theil verkohlende *Blasen* zu bilden; bei schnellem Eindampfen bilden sie aber auf der Oberfläche eine *durchsichtige Haut* gleich Caseïnlösungen; daher das nach so vielen Analysen pathologischer Flüssigkeiten vermeintlich gefundene Caseïn nichts weiter als das basischere Natronalbuminat war. Das letztre bildet sich nämlich auch und bleibt in Lösung, wenn das gewöhnliche Natronalbuminat *mit destillirtem Wasser sehr stark verdünnt* wird, wo ein grosser Theil des Albumins im salzarmen Zustande praecipitirt wird; ebenso auch auf Zusatz von wässrigem Spiritus, wo ebenfalls ein salzarmes Albumin gefällt wird, das alkalireiche aber in Lösung bleibt.

Coagulirbar kann man das alkalireiche Albumin nicht blos durch Neutralisation des Alkalis machen, sondern auch durch Zusatz *gesättigter Lösungen von neutralen Alkalisalzen*, z. B. schwefelsaurem Natron, am besten aber Salmiak; das Albumin scheidet sich dann auch nicht als Gallerte, sondern in grössern oder kleinern Klumpen aus.

Wird die Lösung des gewöhnlichen Natronalbuminats mit verdünnter *Essigsäure* neutralisirt oder schwach gesäuert, so kann der grösste Theil des Albumins durch einfache Verdünnung mit sehr viel destillirtem Wasser ausgefällt werden; das so praecipitirte *reine Albumin*, auch *Serumcaseïn* genannt, ist nicht blos in Alkalien, sondern auch in neutralen Alkalisalzen leicht löslich. Bemerkenswerth ist, dass dieser durch verdünnte Essigsäure und Wasser praecipitirbare Theil des Eier- oder Serumalbumins aus seinen Lösungen auch durch Kohlensäuregas praecipitirt wird. Das gewöhnliche alkalihaltige Albumin wird aber nicht durch Kohlensäure gefällt. Eine auf die angeführte Weise mit einer Säure neutralisirte Albuminlösung, wie sie in pathologischen Flüssigkeiten nicht allzu selten vorkommt, *gerinnt* beim Kochen nicht als Gallerte oder Milch, sondern in *Flocken* (ganz wie in der Suppe, wo alkalische Eiweisslösung mit der sauren Fleischflüssigkeit neutralisirt ist). Das auf diese Weise coagulirte Albumin ist allein gut filtrirbar und vollständig auszusüssen.

Setzt man zu einer Albuminlösung viel Essigsäure, Phosphorsäure oder einer andern, das Albumin nicht praecipitirenden Säure, so gerinnt die Flüssigkeit nicht mehr beim Kochen, sondern wird höchstens opalisirend oder bildet beim Abdampfen auf ihrer Oberfläche eine Haut. Setzt man aber zu dieser sauren Lösung bei gewöhnlicher Temperatur eine gesättigte Lösung eines neutral reagirenden Alkalisalzes: Salmiak, Chlornatrium, schwefelsaures Natron u. dergl. oder löst man ein solches Salz in der kalten, sauren Flüssigkeit bis zur Sättigung auf, so wird das Albumin vollständig, obwohl mit veränderten Eigenschaften gefällt. Diesen Körper hat man *Acidalbumin* genannt. Setzt man nur wenig Salz zu einer solchen sauren Albuminlösung, so gerinnt die Flüssigkeit schon beim Erwärmen auf eine minder hohe Temperatur, als zur Coagulation reiner Albuminlösung nöthig ist; die Temperatur ist um so niedriger nöthig, je mehr Salz zugesetzt war; sehr viel Salz schlägt das Albumin, wie gesagt, schon bei gewöhnlicher Temperatur nieder. Eine solche Gerinnung bei niederen Temperaturen kann man in ähnlicher Weise auch durch Alkoholzusatz zur gewöhnlichen alkalischen Albuminlösung herstellen und so ein bei den verschiedensten Temperaturen gerinnendes Albumin bereiten.

Das *geronnene oder gekochte Albumin* hat alle die Eigenschaften, welche wir oben von den unlöslichen Proteïnverbindungen im

Allgemeinen angeführt haben; denn leider kennt man eben keine entscheidenden Unterschiede zwischen gekochtem Albumin, Fibrin u. dergl., obwohl man sich oft dessen geschmeichelt hat. Wir können nur Folgendes anführen: durch concentrirte Salzsäure wird das Albumin mehr violett oder purpurblau, als rein blau, wie die übrigen Proteïnkörper, gefärbt. Das Albumin scheint übrigens bei der Behandlung mit oxydirenden Substanzen mehr Essigsäure, Benzoësäure und Bittermandelöl, und weniger Baldriansäure zu liefern, als die verwandten Verbindungen. Das lösliche Albumin hat eine grössere Sättigungscapacität als das geronnene.

Umwandlungsproducte des Albumins.

Eiweissproteïn wird dargestellt, wenn man reines, geronnenes Eiweiss in einer Lauge, die 1/200 bis 1/400 Aetzkali enthält, auflöst und eine Stunde lang einer Temperatur von 60° bis 80° aussetzt; es ist dann in der Flüssigkeit Schwefelkalium durch die bekannten Reagentien nachweisbar; würde man ohne Weiteres die Flüssigkeit mit Essigsäure neutralisiren, so müsste man fürchten, dass der entstehende Niederschlag eingemengten Schwefel enthielte, da sich neben Schwefelkalium auch unterschwefligsaures Kali in der Flüssigkeit befinden muss (welches an sich auf Zusatz einer Säure Schwefel ausscheidet, dessen schweflige Säure aber wiederum mit dem entwickelten Schwefelwasserstoff bekanntlich Schwefel liefert); daher ist jene Flüssigkeit so lange an der Luft unter öfterm Umrühren stehen zu lassen, bis sie keine Reaction auf Schwefelkalium mehr zeigt; dann erst wird der gewünschte Körper durch Essigsäure gefällt.

Das Eiweissproteïn ist frisch gefällt schneeweiss, kleinflockig, getrocknet blassgelb, hart und spröde, quillt in Wasser zu einer Gallerte auf, ist in Wasser, sowie in allen indifferenten Menstruis unlöslich; auch im Uebrigen verhält es sich, wie das gewöhnliche geronnene Albumin, nur mit dem Unterschiede, dass es mit Bleisalzen oder gegen Silberblech nicht die bekannte Schwefelreaction giebt. Sein Schwefelgehalt lässt sich nur durch Zerstörung der organischen Substanz mittelst ätzender und salpetersaurer Alkalien auf trocknem Wege nachweisen.

Paralbumin ist eine eiweissartige Substanz, welche im Inhalte hydropischer Ovarien gefunden wurde; es wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol in Flocken gefällt, die sich aber in Wasser bei + 35° in wenigen Stunden wieder auflösen und dieselben Reactionen geben, wie der vorher gelöste Körper. Beim Kochen der wässrigen Lösung entsteht nur schwache Trübung, jedoch dichte Flocken auf Zusatz von Essigsäure, die in der Kälte ganz wirkungslos ist; Salpetersäure bewirkt in der gewöhnlichen Lösung einen bedeutenden Niederschlag, Salzsäure nur bei Zusatz einer grössern Menge eine schwache Trübung, dagegen Blutlaugensalz, Chromsäure, Quecksilberchlorid, basisch-essigsaures Bleioxyd und Gerbsäure starke Fällungen.

Metalbumin wurde eine andre in hydropischen Flüssigkeiten zuweilen vorkommende Substanz genannt, welche ebenfalls aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt wird und dann wieder in Wasser löslich ist, gleich dem Paralbumin; sie wird aber nicht durch Essigsäure und Blutlaugensalz gefällt; beim Kochen nach Zusatz von Essigsäure tritt nur Trübung, aber keine Fällung ein.

Im krankhaften Harne hat man mehrere ähnliche Modificationen des Albumins unterschieden.

Peptone nennt man die aus eiweissartigen Materien durch Einwirkung des Magensaftes hervorgehenden Substanzen; dieselben bilden weisse, amorphe Körper, ohne Geruch, von schwach schleimigem Geschmack, fast in jedem Verhältnisse in Wasser löslich; unlöslich in Alkohol; sie röthen Lakmus, verbinden sich leicht mit Basen, mit Alkalien und alkalischen Erden zu leicht in Wasser löslichen Salzen. Ihre wässrigen Lösungen werden nur durch Quecksilberchlorid, mit Ammoniak versetztes essigsaures Bleioxyd und durch Gerbsäure gefällt; dagegen bleiben alle andern Metallsalze und selbst salpetersaures Silberoxyd oder Alaun wirkungslos; selbst basisch essigsaures Bleioxyd bedingt nur eine geringe, im Ueberschuss des Fällungsmittels verschwindende Trübung. Säuren, organische wie mineralische, bewirken weder im concentrirten noch im verdünnten Zustande Trübungen, selbst Chromsäure nicht; durch Blutlaugensalz entstehen in den mit Essigsäure angesäuerten Lösungen nur geringe Trübungen.

Das Acidalbumin (s. oben S. 554) bildet, frisch gefällt, weisse Flocken, die sich in reinem Wasser sehr leicht wieder auflösen, diese Löslichkeit aber durch Trocknen oder Erhitzen mit Salzlösungen verlieren; in salzfreien Lösungen entsteht durch Kochen keine Trübung.

Aus Albumin und andern Proteïnkörpern erhält man durch Behandlung mit verdünnter Kalilauge und nachmaligen Zusatz von Essigsäure ein Spaltungsproduct, das vor allen andern Proteïnsubstanzen sich durch seine Leichtlöslichkeit in Alkohol auszeichnet.

Proteïntritoxyd, auch *Pyin* genannt, findet sich in gesundem, und in grösserer Menge in entzündlichem Blute, im Eiter, in Exsudatflüssigkeiten, pathologischen Geschwülsten; es bildet sich durch Zersetzen des chlorigsauren Proteïns mittelst Ammoniaks oder durch anhaltendes Kochen von Fibrin, Albumin oder Caseïn an der Luft; es geht hierbei in Lösung, diese wird filtrirt, abgedampft, der Rückstand mit Alkohol extrahirt, das in Alkohol unlösliche wieder in Wasser gelöst und durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt; der Niederschlag wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die filtrirte Lösung abgedampft.

Das Proteïntritoxyd ist eine in der Wärme wie Leim riechende Masse von gelblicher Farbe, beim Trocknen spröd und leicht pulverisirbar, löst sich in kaltem Wasser, nicht in Alkohol und Aether, fetten oder flüchtigen Oelen, ohne Reaction auf Pflanzenfarben; aus der Lösung wird es gefällt durch verdünnte Mineralsäuren, Chlorwasser, Gerbsäure, Sublimat, Blei-, Silber-, Zink- und Eisenoxydsalze, nicht gefällt wird es durch Blutlaugensalz, Alkalisalze oder Chlorbarium. Mit Alkalien geht es neutrale Verbindungen ein, aus denen es Metallsalze ebenfalls niederschlagen.

Fibrin.

Dieser Körper, gewöhnlich auch *Faserstoff* genannt, enthält nach Mulder neben Sulphamid und Phosphamid das Protoxyd des problematischen Proteïns. Diesen Namen hat man jenem Stoffe ertheilt, der aus dem Blute, dem Chylus oder der Lymphe sich allmählich unter Bildung eines cohaerenten Coagulums abscheidet, sobald diese Flüssigkeiten aus dem thierischen Körper entfernt worden sind oder innerhalb des Organismus ausser Circulation getreten sind. Dieser Stoff gehört noch zu den dunkel-

sten Capiteln der Chemie; rein ist er selbst im coagulirten Zustande noch nicht dargestellt worden; denn er enthält, wie ein Blick in's Mikroskop lehrt, ausser dem die Fasern bildenden Stoffe stets noch farblose Blutkörperchen, Hüllen von gewöhnlichen Blutkörperchen, sogenannte Faserstoffschollen u. dergl., d. h. morphologische Elemente, die noch kein Chemiker zu entfernen verstanden hat. Immer haftet ihm ein Gemenge gewisser Fettarten an, von denen er jedoch durch Aether befreit werden kann.

Wir können vorläufig drei Modificationen des Fibrins unterscheiden, nämlich das in jenen thierischen Säften aufgelöste, das spontan geronnene und das gekochte.

Das *aufgelöste Fibrin* macht anfangs die Flüssigkeit nur gallertartig und bildet auch unter dem Mikroskop erst sehr allmählich äusserst feine, einander in den verschiedensten Richtungen durchkreuzende Fäden; diese contrahiren sich allmählich und bilden einen wirren Knäuel einer resistenten, elastischen Masse, welche die vorher zwischen den Fasern befindliche Flüssigkeit auspresst, die morphologischen Elemente aber zurückhält. Die Gerinnung des gelösten Fibrins wird bedingt oder wenigstens befördert durch Sauerstoffzutritt und daher besonders durch Schütteln, verlangsamt aber oder gehemmt durch Kohlensäure, verdünnte Lösungen von ätzenden kohlensauren, schwefelsauren, salpetersauren und salzsauren Alkalien. Das durch Salzlösungen aufgelöst erhaltene Fibrin wird durch Essigsäure nicht, wohl aber durch concentrirte Kalilauge und Aether gefällt, wodurch es sich wesentlich von gelöstem Albumin und Caseïn unterscheidet.

Das *spontan geronnene Fibrin* wird im möglich reinsten Zustande erhalten durch anhaltendes Schütteln, Umrühren oder Schlagen von Blut, Abfiltriren und Aussüssen. Feucht bildet es eine gelbliche, fasrige Masse, in deren Berührung sich Wasserstoffhyperoxyd zersetzt; trocken ist es hart und spröd, hat übrigens alle Eigenschaften der Proteïnkörper, löst sich aber leichter, als viele andre, in Essigsäure und Alkalien, geht sehr bald unter Sauerstoffabsorption in Fäulniss über, wo es Schwefelwasserstoff, Buttersäure, Baldriansäure u. dergl. entwickelt. In verschlossenen Gefässen mit Wasser aufbewahrt geht es auch in stinkende Fäulniss über, löst sich jedoch in dem Wasser zu einer eiweissartigen, in der Hitze coagulirbaren Materie auf. In Wasser, welches 1 p. m. Salzsäure enthält, quillt das Fibrin zu einer Gallerte auf, ohne dass sich eine bedeutende Menge desselben auflöst; jene Gallerte schrumpft auf Zusatz einer stärkern Säure zusammen, quillt aber in reinem Wasser wieder auf. Ausgezeichnet ist es

jedoch durch die Eigenschaft, dass es in einer Lösung von 3 Th. Salpeter in 50 Th. Wasser, wenn es damit bei ungefähr 35° digerirt wird, sich nach längerer oder kürzerer Zeit in eine coagulirbare Flüssigkeit verwandelt.

Die so erhaltene Flüssigkeit ist keine einfache Lösung des Fibrins; denn abgesehen davon, dass dann nicht eine oft 24 Stunden lange Digestion bei 35° erforderlich sein könnte, sind auch die Eigenschaften dieser Flüssigkeit von dem spontan gelösten Fibrin ebenso verschieden, wie vom löslichen Albumin (für das man es ebenfalls gehalten hat); denn diese metamorphosirte Fibrinlösung wird durch Kochen zwar wie gelöstes Fibrin und Eiweiss in Flocken gefällt, allein es wird nicht durch Aether, wohl aber durch Essigsäure praecipitirt. Uebrigens kann auch durch andre Alkalisalzlösungen eine solche Metamorphose des Fibrins erzielt werden.

Das *gekochte Fibrin* hat alle Eigenschaften des gekochten Albumins, zersetzt ebenso wenig wie dieses das Wasserstoffhyperoxyd und ist in Salpeterwasser nicht zu lösen. Gegen Säuren und Alkalien verhält es sich vollkommen wie jenes. Bei der Zerstörung durch oxydirende Substanzen, z. B. Chromsäure, liefert es unter den Zersetzungsproducten mehr Buttersäure, als alle Proteïnkörper oder deren Derivate; es liefert dabei aber weniger Essigsäure und Benzoësäure, als das Albumin, mehr jedoch, als der Leim.

Faserstoffproteïn, *Proteïndeutoxyd*, wird entweder ganz auf dieselbe Weise aus dem coagulirten Fibrin erhalten, wie das Eiweissproteïn aus dem Albumin, oder durch längeres Kochen von Fibrin mit Wasser bei hinreichendem Luftzutritt; auch soll es sich in den meisten thierischen Flüssigkeiten, namentlich als Begleiter des Fibrins, vorfinden; auch bildet es sich durch Behandlung von Haaren oder Horn mit Aetzkali und Praecipitation erst mit wenig Essigsäure (zur Fällung des Proteïns) und dann mit mehr Essigsäure (wodurch das Deutoxyd praecipitirt wird); durch wiederholtes Auflösen in Aetzkali und Fällen mit Essigsäure wird es gereinigt.

Dieser Körper bildet einen hellgelben, klumpigen Niederschlag, der beim Trocknen an der Luft zu einer schwarzgrünen, glänzenden, harzartigen Masse zusammenfliesst; beim Zerreiben bildet er dunkelgelbes Pulver, in warmem Wasser wird er sehr klebrig und lässt sich in lange, seidenglänzende Bänder und Fäden ziehen; Wasser macht er beim Sieden nur etwas trüb; in Alkohol und Aether völlig unlöslich, in verdünnter Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren löslich; Salpetersäure färbt ihn bei weitem nicht so gelb, wie andre Proteïnkörper; seine Auflösung in Säuren wird durch gelbes und rothes Blutlaugensalz, durch Gerbsäure und essigsaures Bleioxyd gefällt; in Alkalien ist er leicht löslich und daraus durch Säuren fällbar. Beim Erhitzen schmilzt er und verkohlt unter Entwicklung hornartigen Geruchs.

Syntonin.

Dieser auch *Muskelfibrin* genannte Körper findet sich als Grundsubstanz der animalischen und organischen Muskeln; wird erhalten, wenn man fettarmes Fleisch fein zerschneidet, durch Wiegen zerkleinert, zu wiederholten Malen mit Wasser anrührt und auspresst, bis die ablaufende

Flüssigkeit keine saure Reaction mehr zeigt. Der nun mit reinem Wasser angerührten Fleischmasse wird auf 1000 Th. Wasser 1 Th. Salzsäure zugesetzt, worauf sich das Syntonin auflöst. Die filtrirte Flüssigkeit giebt bei der Neutralisation anfangs eine nur opalisirende Gallerte; die sich allmählich verdichtet; endlich sinken weisse, noch halbdurchscheinende Flocken zu Boden, die sorgfältig auszusüssen sind.

Das Syntonin bildet auf dem Filter eine cohaerente, etwas elastische, schneeweisse Masse, welche sich vom Filter in ganzen Platten oder Häuten abziehen lässt. In Kalkwasser sowie in verdünnten Alkalien ist die noch feuchte Substauz sehr leicht löslich; aus der Lösung in Kalkwasser gerinnt sie beim Kochen, wie Eiweiss; aus diesen alkalischen Lösungen wird sie auch durch Zusatz neutraler Alkalisalze praecipitirt; in mässig concentrirter Lösung von kohlensaurem Kali quillt die Masse auf, wird gallertartig und opalisirend durchscheinend, löst sich aber nicht auf; erst bei erheblicher Verdünnung geht die Substanz in Lösung über. Setzt man zu den alkalischen Lösungen Chlorcalcium oder schwefelsaure Talkerde, so entsteht kein Niederschlag, wohl aber, wenn das Gemisch gekocht wird; hat man dagegen die alkalische Lösung schon vorher gekocht, so bringen jene Salze auch schon in der Kälte einen Niederschlag hervor. Salpetersäure sowie Chromsäure praecipitiren es; Salzsäure im Ueberschuss macht nur eine Opalescenz. In Salpeterwasser ist diese Substanz selbst nach längerer Digestion bei + 35° nicht löslich. Die Zusammensetzung dieser Substanz ist der des Albumins sehr ähnlich.

Caseïn.

Dieser Körper, gewöhnlich auch *Käsestoff* genannt, findet sich, so viel bekannt, in der Milch aller Säugethiere, in dem Safte organischer Muskeln, im Eidotter und vielleicht auch in sehr geringen Mengen im Blute. Es wird in löslicher Form aus der Milch durch Fällen mit Schwefelsäure oder Salzsäure und Zersetzen des Niederschlags mit kohlensaurem Natron, Abschäumen der so entstandnen Lösung von der gebildeten Fetthaut, erneutes Fällen mit Säure und wiederholte Behandlung mit kohlensaurem Natron u. s. w. gewonnen; nachdem der durch die Säure zuletzt entstandene Niederschlag durch Wasser von aller Schwefelsäure befreit worden ist, wird die letzte Spur Fett mit Alkohol und Aether weggenommen; oder man wäscht den durch Salzsäure erhaltenen Niederschlag wiederholt mit Wasser

aus, dem 2,5 % Salzsäure zugesetzt waren; rührt dann den Niederschlag in reinem Wasser an, worin er aufquillt und bei + 40° sich auflöst; aus der Lösung des salzsauren Caseïns wird durch Neutralisation mit kohlensaurem Alkali das Caseïn rein praecipitirt und ausgewaschen.

In coagulirter Form erhält man das Caseïn am besten durch Erwärmen der Molken mit Essigsäure, Aussüssen und Auspressen mit Wasser und Auskochen mit Alkohol.

Das *lösliche Caseïn* bildet frisch und feucht weisse, käsige Klumpen, trocken eine bernsteingelbe, durchscheinende Masse, welche in reinem Wasser sich nur wenig, in etwas alkalihaltigem aber leicht zu einer schleimigen Flüssigkeit auflöst; es *gerinnt nicht beim Kochen;* sehr charakteristisch ist für das Caseïn, dass sich beim Verdunsten und vorzüglich beim Kochen seiner Lösung alsbald auf seiner Oberfläche eine farblose Haut bildet; die Lösung geht leicht in Fäulniss über und wird durch Alkohol coagulirt; in Alkohol löst es sich beim Kochen in geringer Menge auf. Durch Säuren wird es aus seinen Lösungen gefällt; Essigsäure bewirkt einen Niederschlag, der sich nur wenig im Ueberschusse wieder auflöst; Oxalsäure und Weinsäure geben jedoch im Ueberschuss leicht lösliche Niederschläge; aus diesen sauren Lösungen wird das Caseïn von neuem durch Salpetersäure und Schwefelsäure gefällt. Talkerde- und Kalksalze schlagen es aus seinen Lösungen *nur beim Erwärmen* nieder, Metallsalze und Gerbstoff dagegen schon in der Kälte. Eigentliche Gerinnung findet nur statt, wenn eine Käsestofflösung mit der Magenschleimhaut von fleischfressenden Thieren oder mit der Schleimhaut des vierten Magens der Wiederkäuer in Berührung gebracht wird; die Asche des löslichen Caseïns ist reich an Alkali, von dem ein Theil an Phosphorsäure gebunden ist.

Der *coagulirte* Käsestoff ist hart, gelblich, durchscheinend, in Wasser unlöslich; er verbindet sich mit Säuren und Alkalien; gegen concentrirte Mineralsäuren verhält er sich wie Eiweiss, nur löst er sich in Essigsäure weit schwieriger auf; mit Kalilauge gekocht entwickelt er Schwefelwasserstoff. Beim Erhitzen erweicht er, wird elastisch und zersetzt sich, ohne wirklich zu schmelzen; die Producte der trocknen Destillation gleichen denen des Eiweisses; an der Luft erhitzt entzündet er sich; er hinterlässt bei der Verbrennung kohlensauren und phosphorsauren Kalk und Talkerde mit etwas Eisen, aber kein Alkali. Mit Kalihydrat geschmolzen bildet er viel Leucin und Tyrosin, bei weiterm Schmelzen auch viel Baldriansäure, die an Alkali gebunden bleibt; Wasserstoff wird dabei sehr viel entwickelt.

Bei der Zersetzung durch oxydirende Substanzen liefert das Caseïn, gleich dem Albumin, im Verhältniss zum Fibrin und Leim viel Essigsäure, Bittermandelöl und Benzoësäure und dagegen weniger Baldriansäure und Buttersäure.

Das sogenannte Vitellin, welches sich in dem Dotter der Hühnereier vorfindet, dürfte nichts als ein Gemenge von Albumin und Caseïn sein. Uebrigens ist es auch nicht unwahrscheinlich, dass das aus der Milch gewonnene Caseïn selbst ein Gemenge mehrerer Proteïnkörper ist.

Globulin.

Dieser auch Krystallin genannte Körper wurde bis jetzt nur in der Krystalllinse des thierischen Auges gefunden. Man gewinnt es aus der Flüssigkeit, welche man durch Auslaugen zerstossener Krystalllinsen mit Wasser erhält, in ähnlicher Weise wie das Albumin aus dem Eiereiweisse. Das geronnene Globulin wird ebenso gereinigt, wie das geronnene Albumin.

Das *lösliche Globulin* ist zwar sehr ähnlich dem Albumin, unterscheidet sich aber wesentlich von diesem durch folgende Eigenschaften: es gerinnt erst bei 73° zu einer milchigen Flüssigkeit oder zu einer globulösen Masse, geht aber immer trüb durch das Filter, und weder geringe Menge zugesetzter Essigsäure, noch Ammoniak machen es filtrirbar, wohl aber neutrale Alkalisalze. Besonders charakteristisch für das Globulin ist folgendes Verhalten: weder Essigsäure, noch Ammoniak coagulirt das Globulin; wohl aber wird es gefällt, wenn die mit Essigsäure versetzte Flüssigkeit vorsichtig mit Ammoniak, oder die ammoniakalische Flüssigkeit mit Essigsäure neutralisirt wird. Sehr wesentlich unterscheidet es sich endlich vom Albumin dadurch, dass es aus seiner klaren wässrigen Lösung durch *Kohlensäuregas* vollständig in Flocken praecipitirt wird; treibt man jedoch die Kohlensäure durch ein andres Gas wieder aus, so löst sich der Globulinniederschlag vollständig zu einer limpiden Flüssigkeit wieder auf. Gegen Säuren und Metallsalze, Gerbsäure, Kreosot u. dergl. verhält es sich ganz wie Albumin. Auch das *gekochte Globulin* zeigt keine Verschiedenheit von dem Coagulum andrer Proteïnkörper.

Haematokrystallin.

Diese Substanz ist bis jetzt nur in den farbigen Blutkörperchen der Wirbelthiere gefunden worden; sie zeichnet sich vor allen andern Proteïnkörpern durch ihre Krystallisirbarkeit und durch ihren bedeutenden Eisen-

gehalt und rothe Farbe aus. Man erhält die Substanz am besten, wenn man fein vertheilten Blutkuchen mit ungefähr dem doppelten Volumen Wasser extrahirt, die abgepresste Flüssigkeit 20 Minuten lang einem Strome von Sauerstoff aussetzt, und dann Kohlensäuregas hindurchleitet, bis sich ein Sediment von hellzinnoberrothen, mikroskopischen Krystallen ausscheidet; erfolgt die Ausscheidung von Krystallen nicht nach 20 Minuten, so setzt man 1/20 Volumen Spiritus zu, und die ganze Flüssigkeit wird zu einem dichten Krystallbrei erstarren, so dass das Gefäss umgekehrt werden kann, ohne dass ein Tropfen herausfliesst.

Diese Substanz ist in dem Blute verschiedener Thiere nicht identisch; denn diejenige aus dem Blute von Meerschweinchen, Ratten und Mäusen krystallisirt in Tetraëdern, während die der meisten andern Thiere in Prismen oder rhombischen Tafeln sich ausscheidet; da im Uebrigen die tetraëdrische und prismatische Substanz fast in allen ihren Reactionen bis auf den Löslichkeitsgrad übereinstimmt, so darf man bei dem Mangel einer ausreichenden Elementaranalyse ihr Verhältniss zu einander wohl wie z. B. das des Methylharnstoffs zum Aethylharnstoff u. dergl. betrachten. Die Eigenschaften des Haematokrystallins sind nun folgende: die Krystalle verlieren an der Luft Wasser, zerfallen aber dabei nicht, sondern schrumpfen nur zusammen, sind dabei aber äusserst hygroskopisch; die tetraëdrischen lösen sich in 600 Th., die prismatischen schon in 94 Th. Wasser auf; in kochendem Alkohol sind sie etwas löslich, völlig unlöslich in Aether. Beim Erhitzen der Lösung auf 63 bis 65° gerinnt das Haematokrystallin in hellbräunlichen Flocken. Setzt man zur Lösung wenig Spiritus, so bleibt die Flüssigkeit unverändert, fügt man aber 1/4 bis 1/2 Volumen zu, so opalisirt die Flüssigkeit oder es entsteht ein Niederschlag, der in reinem Wasser löslich ist; Zusatz von mehr Spiritus oder absolutem Alkohol bringt vollständige Coagulation hervor. Durch *Salpetersäure* wird die Substanz aus der wässrigen Lösung gefällt; durch *Salzsäure* und *Schwefelsäure* entsteht nur dann eine Fällung, wenn die Säuren sehr concentrirt angewendet werden. Die mit Essigsäure versetzte Lösung scheidet bei vorsichtiger Neutralisation mit Ammoniak gelbbraune Flocken aus; ebenso wird umgekehrt aus der alkalischen Lösung durch *Neutralisation* mit Ammoniak ein Niederschlag hervorgebracht. *Chlorgas* entfärbt die Flüssigkeit augenblicklich und praecipitirt weisse Flocken. *Salpetersaures Silberoxyd*, *Quecksilberchlorid*, *Eisenchlorid*, *Zinnchlorür*, neutrales und basisches *essigsaures Bleioxyd* geben keine Reaction; dagegen *sal-*

petersaures Quecksilberoxydul und *chromsaures Kali* erheblich schmutzig weisse Niederschläge; *schwefelsaures Kupferoxyd* lässt anfangs die Flüssigkeit unverändert, scheidet aber nach einiger Zeit einen reichlichen blassgrünen Niederschlag aus. Die Lösung der Krystalle *zersetzt sich* allmählich *an der Luft* und ebenso auch die trocknen Krystalle; sind die Krystalle einmal sei es im Vacuo oder durch Wärme getrocknet, so ist die Substanz nicht wieder krystallisirbar. Beim Erhitzen auf 160° fängt die Substanz an, sich zu zersetzen, entwickelt nach verbranntem Horn riechende Dämpfe, verbrennt mit leuchtender, rusender Flamme und hinterlässt wenig (= 0,8 %) eisen- und phosphorsäurereiche Asche. Bemerkenswerth ist noch, dass die Substanz beim Gerinnen in der Hitze oder durch Alkohol eine *freie Säure* abscheidet. Merkwürdig ist endlich, dass, wenn man durch die wässrige Lösung der Krystalle längere Zeit *Kohlensäure* leitet, sich amorphe Flocken bilden, durch welche die Flüssigkeit ganz trüb wird; dagegen verschwinden dieselben gänzlich, wenn man darauf *Sauerstoff* hindurchleitet. Eine merkliche Farbveränderung erleidet die Flüssigkeit durch diese Gase nicht; wohl aber wird durch *Kohlenoxydgas* die granatrothe Lösung alsbald dunkelbraunroth und durch *Stickstoffoxydul* braunroth gefärbt und getrübt.

Gleich dem Albumin wird das Haematokrystallin aus einer mit etwas Essigsäure versetzten Lösung durch neutrale Alkalisalze praecipitirt. Das dem Acidalbumin (vergl. oben S. 554) analoge Umwandlungsproduct der Blutkrystallsubstanz hat folgende Eigenschaften:

Die Lösung derselben in reinem Wasser giebt beim Kochen nicht die geringste Trübung, setzt man aber mehr oder weniger Alkalisalz zu, so gerinnt die Flüssigkeit entsprechend der Menge zugesetzten Salzes bei höherer oder niederer Temperatur; durch Sättigung der Lösung mit Salz wird sie vollständig ausgeschieden. Neutralisirt man die in reinem Wasser gelöste, aber noch etwas säurehaltige Substanz mit reinem Alkali, so entsteht ein bräunlicher Niederschlag, der grösstentheils in reinem Wasser wieder löslich ist und dann die merkwürdige Eigenschaft besitzt, *an der Luft* oder durch *Sauerstoff* vollständig aus der Lösung gefällt zu werden; leitet man aber durch die entfärbte Flüssigkeit und den gelbbraunen Niederschlag *Kohlensäure*, so löst sich das Ganze wieder zu einer schön granatrothen Flüssigkeit auf. In der ursprünglichen Lösung dieser Substanz in reinem Wasser bewirken *Salpetersäure* und *Schwefelsäure* reichliche Niederschläge, Salzsäure aber keinen; Blutlaugensalz giebt ohne besonderen Säurezusatz eine bedeutende Fällung. Schwefelsäure, Talkerde, Alaun, schwefelsaures Kupferoxyd, Eisenchlorid, Zinnchlorür und neutrales essigsaures Bleioxyd erzeugen selbst beim Kochen keine Fällungen, wohl aber schon in der Kälte basisch essigsaures Bleioxyd, salpetersaures Silberoxyd, Quecksilberchlorid und salpetersaures Quecksilberoxydul.

Pflanzenleim.

Dieser Körper, auch *Phytocolla*, *Glutin*, *Kleber* genannt, findet sich vorzüglich in den Samen der Getreidearten; man gewinnt ihn z. B. aus dem Weizenmehl, wenn man dieses unter Wasser gehörig ausknetet und den Rückstand nach Entfernung des Stärkmehls mit Alkohol auskocht und heiss filtrirt; beim Erkalten und beim Eindampfen schlägt er sich in weissen Flocken nieder; im feuchten Zustande ist er zusammenhängend, klebrig und elastisch, trocken durchscheinend, sehr hart, schwer pulverisirbar; in Wasser unlöslich, sowie auch in Ammoniak; in Essigsäure unvollkommen löslich.

Legumin.

Dieses findet sich in Hülsenfrüchten, hauptsächlich in Erbsen und Bohnen; beim Aufweichen derselben in Wasser löst es sich auf, durch Neutralisation der sauren Lösung wird es praecipitirt; durch Auflösen in Ammoniak, Praecipitiren mittelst einer Säure und Extrahiren mit Alkohol erhält man es rein. Der durch Essigsäure entstandne Niederschlag ist weiss, perlmutterartig schillernd oder (aus verdünnten Lösungen) flockig; aus wässriger Lösung gerinnt es beim Erhitzen, wie Albumin, wird aber aus derselben durch Essigsäure und Phosphorsäure praecipitirt gleich dem Caseïn, unterscheidet sich von diesem jedoch dadurch, dass es in Essigsäure sehr leicht sich wieder auflöst, während es durch Digestion mit kohlensaurem Baryt oder Kalk keineswegs gleich dem Caseïn aufgelöst wird. Durch Lab wird es coagulirt.

In den Mandeln und überhaupt in den Kernen der Drupaceen findet sich noch eine dem Legumin sehr ähnliche Substanz.

Das *Synaptas* oder *Emulsin*, welches eine von den Proteïnkörpern etwas abweichende Zusammensetzung hat, ist noch nicht genauer untersucht; es besitzt aber die merkwürdige Eigenschaft, Amygdalin in Blausäure, Zucker und Bittermandelöl, sowie Salicin in Zucker und Saligenin zu zerlegen.

Diastase oder *Mucin* bildet sich beim Keimen der Getreidesaamen, ist chemisch rein noch nicht dargestellt worden, wird aus dem Malzinfusum durch fractionirte Fällung gewonnen; es ist in verdünntem Spiritus löslich und zeichnet sich durch die Eigenschaft aus, bei + 65 bis 70° Stärkmehl in Dextrin und Krümelzucker zu verwandeln.

Der *Thierschleim* ist ein Gemenge mehrerer Substanzen, namentlich aus viel Epithelium und dem eigentlichen Schleimsafte bestehend; beide können nicht von einander getrennt werden, daher jede Elementaranalyse des Schleims unnütz war. Der Schleim enthält übrigens viel Chlornatrium (13%).

Pepsin, das vermeintliche verdauende Princip des Magensaftes, ist nichts als ein Gemenge eiweissartiger Substanzen; es hat fast alle Reactionen mit dem

Eiweiss gemein, zeigt aber, nach den üblichen Darstellungsmethoden erhalten, eine differente Zusammensetzung; es wird aus der Drüsenhaut des Magens gewonnen und wirkt nur in Verbindung mit einer Säure verdauend.

Zweite Gruppe: Nähere Abkömmlinge der Proteïnkörper.

Die dieser Gruppe angehörigen Körper haben höchst verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften; ausser ihrem Stickstoffgehalte stimmen sie fast nur darin mit einander überein, dass sie nur in thierischen Körpern vorkommen und dort hauptsächlich als Grundlage der Gewebe dienen. In ihren negativen Eigenschaften sind sie darin gleich, dass sie die Hauptreactionen auf Proteïn, nämlich Fällung durch Blutlaugensalz aus der essigsauren Lösung, Blaufärbung durch Salzsäure und Gelbfärbung durch Salpetersäure, nicht zeigen.

Knochenleim. $C_{13}H_{10}N_2O_5$.

Dieser Körper, auch *Tischlerleim*, *Colla*, *Glutin* genannt, kommt in der Hausenblase vielleicht schon gebildet vor, wird aber meist durch längeres oder kürzeres Kochen von Knochen, Sehnen, Häuten, Hirschhorn und Kalbsfüssen erzeugt, ohne dass dabei eine Gasentwicklung stattfindet; durch wiederholtes Auflösen in kochendem Wasser und Filtriren wird der Leim von Eiweiss, Schleim und Extractivstoffen getrennt.

Der Knochenleim stellt getrocknet farblose, harte, durchsichtige Stücken dar; in kaltem Wasser erweicht er, quillt auf und verliert seine Durchsichtigkeit; in heissem Wasser löst er sich zu einer klaren, schleimigen Flüssigkeit auf, aus der er sich beim Erkalten als farblose Gallerte ausscheidet; durch oft wiederholtes Auflösen in heissem Wasser verliert er die Eigenschaft, zu gelatiniren; er ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben, fängt jedoch an der Luft bald an zu säuern; in Alkohol, Aether und Oelen ist er unlöslich. Aus seinen wässrigen Lösungen wird der Knochenleim gefällt: durch Chlor, Quecksilberchlorid, schwefelsaures Platinoxyd, Platinchlorid, Gerbsäure und Alkohol; dagegen wird er nicht gefällt: durch Salzsäure, Essigsäure, Bleizucker, Alaun, schwefelsaure Alaunerde und schwefelsaures Eisenoxyd.

Trockner Leim erweicht beim Erhitzen, bläht sich auf und entwickelt Horngeruch; bei der trocknen Destillation liefert er viel kohlensaures Am-

moniak, Butylamin und Picolin. Mit concentrirter Schwefelsäure behandelt liefert der Leim hauptsächlich Leucin, mit Salpetersäure Zuckersäure, Sauerkleesäure, talgartiges Fett und künstlichen Gerbstoff, mit ätzenden Alkalien Leucin und Glycin, mit Chromsäure oder andern oxydirenden Substanzen Blausäure, Valeronitril, Essigsäure, Buttersäure, Benzoësäure, Bittermandelöl, besonders aber weit mehr Baldriansäure, als die Proteïnkörper bei analoger Behandlung.

Chondrin. $C_{32}H_{26}N_4O_{14}$.

Dieser Körper, auch *Knorpelleim* genannt, erzeugt sich durch zwölf- bis achtzehnstündiges Kochen der permanenten Knorpel (ausser Faserknorpel). Besser gewinnt man das Chondrin auf folgende Weise: in dünne Stücke geschabte Knorpel werden einige Stunden in kaltem Wasser macerirt, unter einem Drucke von 2 bis 3 Atmosphaeren im Papin'schen Digestor gekocht; nach dem Erkalten auf 100⁰ schnell filtrirt, das Filtrat eingedampft, mit kaltem Wasser behandelt, der Rückstand getrocknet und mit Alkohol ausgekocht. Zur Entfernung der anorganischen Salze kann man es gleich anfangs mit Essigsäure fällen.

Das Chondrin bildet eine durchsichtige, hornartige, glänzende Masse, meist hellbraun, doch minder gefärbt als Glutin, hygroskopisch, sehr spröd, wird durch Reiben nicht elektrisch, spec. Gewicht = 1,378, löst sich in kochendem Wasser etwas schwerer als Glutin, quillt in Wasser um sein 11- bis 12faches Volumen auf. Bei längerem Kochen, namentlich im Papinschen Digestor, verwandelt es sich in einen schon in kaltem Wasser löslichen Körper, ohne dabei Gas zu entwickeln oder zu absorbiren. Wird es sehr lange gekocht, so bildet sich ein amorpher, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslicher Körper, der in Alkalien sich leicht auflöst. Mit Essigsäure giebt es einen feinkörnigen, im Ueberschuss derselben löslichen Niederschlag; es geht dabei keine chemische Verbindung mit der Säure ein; setzt man zu Chondringallerte Essigsäure, so schrumpft es um sein halbes Volumen zusammen, erlangt aber sein ursprüngliches wieder durch Auswaschen. In seinem Verhalten gegen Quecksilberchlorid, Chlor u. s. w. stimmt es ganz mit dem Glutin überein; ausserdem wird es noch durch Alaun, Bleizucker, schwefelsaure Alaunerde und schwefelsaures Eisenoxyd gefällt. Mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt, liefert es nur Leucin, aber kein Glycin. Durch schweflige Säure wird es aus seiner Lösung gefällt und

später zersetzt. Beim Zusammenschmelzen mit Kalihydrat bildet sich ausser anderen Zersetzungsproducten Leucin und Glycin (aber kein Tyrosin). Bei Oxydation durch Chromsäure entwickelt es viel Blausäure, aber weder Ameisensäure noch Essigsäure.

Fibroïn. $C_{39}H_{31}N_6O_{17}$.

Diesen Körper erhält man durch Auskochen von Seide oder Herbstfäden mit Wasser und starker Essigsäure; er ist weiss, löst sich in concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure, wird daraus durch Gerbsäure praecipitirt, ist in Essigsäure und Ammoniak unlöslich und wird durch Kalilauge zersetzt.

Die Schwammsubstanz (aus Badeschwamm erhalten) besteht aus 20 Aeq. Fibroïn, 1 Aeq. Iod, 3 Aeq. Schwefel und 5 Aeq. Phosphor, besitzt aber übrigens dieselben Eigenschaften, wie das Fibroïn.

Chitin.

Dieser auch *Entomaderm* genannte Körper findet sich nicht nur in den Flügeldecken der Käfer, sondern auch in der Oberhaut der Raupen, in den Tracheen und selbst in den Darmhäuten derselben; das Chitin behält nach der Extraction mit Aether, Alkohol und Alkalien die Form des Gewebes bei, ja selbst nach dem Verkohlen; in Wasser und Alkalien ist es unlöslich; von concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure wird es ohne Färbung aufgelöst, aus dieser Lösung giebt Gerbsäure einen Niederschlag; trotz ihres Stickstoffgehalts liefert diese Substanz bei der trocknen Destillation ein saures Liquidum.

In Organismen vereinzelt vorkommende Stoffe.

Die in dieser Classe zusammengestellten Körper sind eigentlich diejenigen, die nach dem jetzigen Stande unsrer Kenntnisse noch nicht einem rationellen Eintheilungsprincipe zugänglich gewesen sind. So zufällig diese Producte organisirter Körper uns in physiologischer Hinsicht erscheinen,

so wenig wesentliche und generelle Eigenschaften und Unterscheidungszeichen sind an den meisten derselben in chemischer Hinsicht nachgewiesen worden.

In Ermangelung eines wissenschaftlichen Eintheilungsprincips stellen wir dieselben nach der althergebrachten, irrationellen Gliederung der organischen Stoffe zusammen; wir lassen den indifferenten, krystallisirbaren und stickstofflosen Körpern die aetherischen Oele, Harze und Farbstoffe folgen. Kann es aber irgend etwas so Irrationelles, so Unlogisches, ja so Absurdes geben, als eine Scheidung der Körper nach der zufälligsten aller physischen Eigenschaften, nach der Farbe; die technische Anwendung hat hier den Grund zur Beschönigung jener Absurdität abgeben müssen; oder hätte man nicht mit demselben Rechte die chemischen Stoffe nach ihrem Geschmacke oder Geruche eintheilen können? Man hat jedoch einmal auch das versucht, um die Gährungsprocesse von andern Zersetzungsprocessen zu unterscheiden. Die Gruppe der aetherischen Oele und Harze ist keineswegs mehr rationell; denn auch diese Stoffe sind zum grossen Theil von so verschiedenen chemischen Qualitäten, dass sie eine *wissenschaftliche* Chemie nicht zusammenstellen kann. Je mehr wir die aetherischen Oele kennen lernen, desto geringer wird ihre Anzahl im Systeme; schon längst zählt man den Alkohol nicht mehr dazu; wir waren gezwungen, viele derselben schon oben unter den Säuren und Halidbasen zu behandeln, da sie dort einen geeignetern Platz fanden zur Beurtheilung ihres chemischen Werthes. Werden die Harze einst genauer untersucht sein, so müssen wohl viele ihre Stelle unter den Säuren als besondre Gruppe und andre an andern Stellen finden. So wenig die Natur der gewöhnlichen Einschachtelung, der Systemmacherei zu Hülfe kommt, so sehr muss in einer Disciplin, die sich mit dem Ablaufe von *Naturprocessen* beschäftigt, nach bestimmten einheitlichen Momenten gesucht werden, aus denen die unendliche Mannigfaltigkeit der Eigenschaften, sowie der Erscheinungen abzuleiten und ein wahrhaft wissenschaftliches Ganze herzustellen ist. Das blosse Zusammenwürfeln lose unter einander zusammenhängender oder ganz beziehungsloser Eigenschaften ist es, was das Studium der Chemie so ausserordentlich erschwert und es zum blossen Gedächtnisswerk herabgewürdigt hat. Es fehlt uns in der Chemie fast noch gänzlich an logischen Begriffen, d. h. von den meisten Körpern und Processen erlangen wir höchstens klare Vorstellungen, aber keine deutlichen Begriffe (im logischen Sinne); es fehlt uns an den einheitlichen Momenten, um welche herum, gleichsam um einen

Kern, die einzelnen Eigenschaften und Fähigkeiten der Stoffe so auskrystallisiren, dass sie unter einander in denselben mathematischen Beziehungen stehen, wie die Kanten und Winkel eines Krystalls. Erst wenn die Chemie uns gelehrt hat, die Eigenschaften jedes einzelnen Körpers in eine innige Beziehung zu einander, in ein organisches Ganze zu bringen: dann wird sie der Physik als gleich geborne Schwester zur Seite treten können, dann wird der Calcul auch auf sie seine Anwendung finden, und wir werden das allein rationelle Eintheilungsprincip und eine wissenschaftliche Theorie derselben gefunden haben. Die schönen Untersuchungen Kopp's über die arithmetischen Verhältnisse der Dichtigkeiten, Siedepunkte der Halidbasen, sowie die Vergleichung der Verdichtungscoëfficienten mit den übrigen Eigenschaften möchten hierzu den Anfang des Anfangs bilden.

Erste Gruppe: Indifferente krystallisirbare Stoffe.

Die unter dieser Gruppe zusammengefassten Körper bieten, wie schon angedeutet, keineswegs eine solche Analogie in ihren chemischen Qualitäten dar, dass ihre Zusammenstellung wissenschaftlich gerechtfertigt wäre. Einzelne derselben scheinen allerdings, nachdem sie genauer untersucht und namentlich in ihren Zersetzungsproducten studirt sind, durch ein wissenschaftliches Band zusammengehalten; die meisten haben aber wenig Andres mit einander gemein, als was aus der Ueberschrift dieser Gruppe hervorgeht. Indessen versuchen wir doch eine Eintheilung in dem Folgenden vorläufig anzubahnen, um wenigstens dadurch eine ungefähre Uebersicht über die in dieser Gruppe behandelten Materien zu gewinnen. Zu der ersten Sippe möchten wir diejenigen indifferenten krystallisirbaren Stoffe rechnen, welche sich schon durch schwache Agentien: Emulsin, sehr verdünnte Säuren u. dergl., in zwei oder mehrere organische Stoffe spalten; hierher gehören:

Salicin	$C_{23} H_{18} O_{14}$
Populin	$C_{40} H_{22} O_{16}$
Phlorrhizin	$C_{42} H_{24} O_{20}$
Arbutin	$C_{32} H_{22} O_{19}$
Aesculin	$C_{42} H_{24} O_{26}$
Orcin	$C_{16} H_8 O_4$
Amygdalin	$C_{40} H_{27} N O_{22}$

Gaultherin . . .	— — —
Athamantin . . .	$C_{24}H_{15}O_7$

Die zweite Sippe bilden die krystallisirbaren Farbstoffe:

Haematoxylin . .	$C_{40}H_{17}O_5$
Alizarin	$C_{20}H_6\ O_6$
Purpurin	$C_{19}H_6\ O_6$
Brasilin	$C_{18}H_7\ O_6$
Morin	$C_{18}H_5\ O_7$
Scoparin	$C_{21}H_{11}O_{10}$.

Die dritte Sippe können wir für jetzt nur mit der vagen Bezeichnung bittrer und scharfer krystallisirbarer Pflanzenstoffe gelten lassen; in ihrer Zusammensetzung dürfte sich später wohl noch ein Verbindungsglied finden lassen:

Columbin . . .	$C_{42}H_{22}O_{14}$
Limonin	$C_{42}H_{25}O_{13}$
Aloïn	$C_{34}H_{18}O_{14}$
Cnicin	$C_{28}H_{18}O_{10}$
Paridin	$C_{12}H_{10}O_6$
Anemonin . . .	$C_{15}H_6\ O_6$
Peucedanin . . .	$C_{24}H_{12}O_6$
Imperatorin . . .	$C_{24}H_{12}O_5$
Elaterin	$C_{20}H_{14}O_5$
Cubebin	$C_{17}H_9\ O_5$
Olivil	$C_{14}H_9\ O_5$
Absintheïn . . .	$C_{14}H_{10}O_4$
Pikrotoxin . . .	$C_{12}H_7\ O_5$
Mekonin	$C_{10}H_5\ O_4$
Myroxocarpin . .	$C_{28}H_{35}O_6$.

Eine vierte Sippe umfasst die fettähnlichen Stoffe, Lipoïde:

Cholesterin . . .	$C_{28}H_{24}O$
Ambrin	$C_{33}H_{32}O$
Castorin	— — —

Erste Sippe.

Salicin. $C_{26}H_{18}O_{14}$.

Dieses findet sich in der Rinde mehrerer Bäume, den Geschlechtern *Salix* und *Populus* angehörend; man bereitet es, wenn man das wäss-

rige Decoct der betreffenden Rinde so lange mit Bleioxyd siedend behandelt, bis die Flüssigkeit farblos wird; die filtrirte Flüssigkeit wird durch Schwefelbarium von Blei befreit und die Flüssigkeit zur Krystallisation des Salicins abgedampft.

Das Salicin krystallisirt in weissen, seidenglänzenden Nadeln, von bitterm Geschmack, löst sich in 5,6 Th. kaltem Wasser und in jedem Verhältnisse in heissem, löslich in Alkohol, nicht in Aether und Oelen, lenkt die Polarisationsebene des Lichts nach links, wird aus seinen Lösungen durch kein Reagens gefällt, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, verliert bei 100° kein Wasser, schmilzt bei 120°, zersetzt sich bei höherer Temperatur, indem es gelb wird und verkohlt. Wird es einige Stunden mit einer Lösung von Synaptas (s. S. 564) bei 37° digerirt, so zerfällt es in Zucker und *Saligenin*, wie aus folgender Formel einleuchtet: $C_{26}H_{18}O_{14} = C_{12}H_{10}O_{10} + C_{14}H_8O_4$. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure wird das Salicin in Krümelzucker und *Saliretin* verwandelt, denn $C_{26}H_{18}O_{14} = C_{12}H_{12}O_{12} + C_{14}H_6O_2$. Durch verdünnte Salpetersäure ohne Anwendung von Wärme wird das Salicin in *Helicin* verwandelt. Mit concentrirter Salpetersäure behandelt giebt das Salicin als Endproducte Pikrinsäure und Oxalsäure, bei Anwendung einer schwächern Salpetersäure werden andre gepaarte Salpetersäuren erhalten. In concentrirter *Schwefelsäure* löst sich das Salicin mit *blutrother* Farbe auf. Mit Schwefelsäure und Braunstein wird es in Kohlensäure und Ameisensäure zerlegt; mit Chromsäure liefert es Ameisensäure und *Salicylwasserstoff;* mit Kalihydrat geschmolzen bildet sich viel an Kali gebundne Salicylsäure; mit Bleihyperoxyd behandelt liefert es nur Ameisensäure. Mit seiner halben Gewichtsmenge Aetzkalk der trocknen Destillation unterworfen, giebt es ein dem Kreosot isomeres und in seinen physischen Eigenschaften ähnliches, aber nicht identisches Oel. Wird in eine Salicinlösung Chlor geleitet, so können sich drei verschiedene Producte bilden, in welchen 1, 2 oder 3 Aeq. Wasserstoff durch entsprechende Mengen Chlor ersetzt sind.

Saligenin, $C_{14}H_8O_4$; aus der durch Synaptas zerlegten Salicinlösung schiesst nach 10 bis 12 Stunden ein grosser Theil des Saligenins in Krystallen an; das noch gelöste Saligenin wird durch Aether aus der Flüssigkeit getrennt, indem es sich in jenem auflöst. Es krystallisirt in perlmutterglänzenden, rhombischen Tafeln, schmilzt unter 100° und erstarrt bei 82° krystallinisch; bei 100° verflüchtigt es sich in geringer Menge, gegen 150° verwandelt es sich unter Verlust von 2 At. Wasser in Saliretin; es löst sich bei 22° in 15 Th. Wasser, in heissem nach allen Verhältnissen, sehr leicht auch in Alkohol und Aether, vereinigt sich weder mit Säuren, noch mit Basen. Diese wässrige Saligenin-

lösung wird nur durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt, durch Eisenoxydsalze aber stark indigblau gefärbt; von concentrirter Schwefelsäure wird es mit rother Farbe aufgelöst, durch Kochen mit verdünnten Säuren in Saliretin verwandelt, durch concentrirte Salpetersäure in Pikrinsäure; durch verdünnte Salpetersäure wird unter Abscheidung rother, öliger Tropfen Salicylwasserstoff gebildet; Schwefelsäure und Braunstein liefert nur Kohlensäure und Ameisensäure; Chromsäure oder Silberoxyd zerlegen es in Salicylwasserstoff und Wasser ($C_{14}H_8O_4 + 2\,O = 2\,HO + C_{14}H_6O_4$); dasselbe geschieht auch durch Platinschwarz bei Luftzutritt; durch Kochen mit Kalihydrat wird es in eine harzige Masse verwandelt; mit Kalihydrat geschmolzen liefert es unter Wasserstoffentwicklung Salicylsäure; mit Ammoniak bildet es an der Luft eine grüne, durch Säuren rosenroth werdende Lösung. Mit Chlor behandelt wird das Saligenin grösstentheils in Chlorophenissäure verwandelt.

Saliretin, $C_{14}H_6O_2$, entsteht durch Erhitzen von Saligenin auf 150° oder durch Behandlung desselben oder des Salicins mit verdünnten Mineralsäuren; es ist trocken eine durchsichtige, bernsteingelbe Masse, in wasserhaltigem Zustande harzähnlich, in Wasser und Ammoniak unlöslich, in Alkohol, Aether und fixen Alkalien löslich.

Helicin, $C_{26}H_{16}O_{14}$ ($= C_{12}H_{10}O_{10} + C_{14}H_6O_4$), wird am besten erhalten, wenn 1 Th. Salicin mit 10 Th. wässriger Salpetersäure von 1,165 spec. Gew. vermischt und länger als 24 Stunden stehen gelassen wird; die gelbe Lösung verwandelt sich in einen krystallinischen Brei, der das Helicin neben Anilotinsäure enthält.

Es krystallisirt in weissen, büschelförmig vereinigten Nadeln, geruchlos, von schwach bitterm Geschmack, verliert bei 100° sein Krystallwasser ($1^1/_2$ Atom), schmilzt bei 175° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch, in stärkrer Hitze entwickelt es Salicylwasserstoff unter Zurücklassung glänzender Kohle; durch Synaptas wird es in Zucker und Salicylwasserstoff zerlegt, weder mit Erd-, noch mit Metallsalzen giebt es eine Reaction. Durch Alkalien und alkalische Erden, sowie durch verdünnte mineralische und organische Säuren wird es in Krümelzucker und Salicylwasserstoff verwandelt; mit Chlorgas behandelt verliert es ein Aeq. H und nimmt an dessen Stelle ein Aeq. Cl auf, durch Synaptas wird die Chlorverbindung in Zucker und Chlorsalicyl verwandelt.

Die 3 verschiedenen, aus Salicin und Chlor entstandenen Körper behalten die Eigenschaft ebenfalls bei, durch Synaptas in Zucker und eine dem Saligenin entsprechende Chlorverbindung zerlegt zu werden.

Populin. $C_{40}H_{22}O_{16} + 4\,HO$.

Dasselbe, auch *Benzosalicin* genannt, findet sich hauptsächlich in der Rinde von *Populus tremula* neben Salicin. Nachdem man das wässrige Decoct der Rinde mit basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt hat, entfernt man das überschüssige Blei aus der filtrirten Flüssigkeit durch Schwefelsäure, verdunstet, filtrirt durch Thierkohle und lässt das Salicin auskrystallisirt; sättigt man die von Schwefelsäure saure Mutterlauge mit kohlensaurem Kali, so fällt das Populin nieder. Durch Umkrystallisiren in Wasser erhält man das Populin in seidenglänzenden, sehr feinen Nadeln, von bittersüsslichem Geschmacke; löst sich in 2000 Th. kaltem und 70 Th. siedendem Wasser, löslicher noch in kochendem Alkohol; es löst sich auch in Mine-

ralsäuren und wird daraus durch Alkalien gefällt; bei 100° verliert es alles Wasser; beim Erhitzen schmilzt es zu einem farblosen Liquidum, bläht sich bei höherer Temperatur auf und zersetzt sich. Beim Kochen mit Barytwasser zerfällt es in benzoësauren Baryt und Salicin, sodass man das Populin als eine Verbindung von Benzoësäure mit Salicin — 2 At. Wasser ($C_{26}H_{18}O_{14} + C_{14}H_6O_4 - 2\,HO = C_{40}H_{22}O_{16}$) betrachten kann. Dafür sprechen auch folgende Zersetzungen des Populins: mit harnsaurem Kali und Schwefelsäure behandelt, liefert es viel Salicylwasserstoff, mit Salpetersäure gekocht Trinitrophenylsäure; durch Einwirkung von Säuren spaltet es sich in Benzoësäure, Saliretin und Traubenzucker. Man kann also das Populin als bestehend ansehen aus Zucker, Saligenin und Benzoësäure, denn $C_{12}H_{12}O_{12} + C_{14}H_8O_4 + C_{14}H_5O_3 - 3\,HO = C_{40}H_{22}O_{16}$. Durch Digestion mit verdünnter Salpetersäure lässt sich auch ein *Benzohelicin* darstellen.

Ob die Nitropopulinsäure, $C_{14}H_3N_2O_{13}$, welche man aus dem Decocte der Pappelrinde mittelst Salpetersäure erhalten hat, wirklich aus dem Populin hervorgegangen sei, muss zur Zeit noch dahin gestellt bleiben.

Phlorrhizin. $C_{42}H_{24}O_{20} + 4\,HO$.

Dieser Stoff findet sich in der Wurzelrinde von Birnen-, Pflaumen- und Aepfelbäumen, wird durch Auskochen mit Wasser oder Spiritus erhalten und durch Behandlung mit Blutkohle gereinigt.

Feine, farblose, vierseitige Nadeln von bitterm Geschmack, löst sich in 1000 Th. kaltem Wasser, in heissem in jedem Verhältnisse, leicht auch in Alkohol, aber wenig in Aether, verliert bei 100° sein Krystallwasser; die wässrige Lösung wird nur durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt; über 100° schmilzt es und bei 190° verwandelt es sich in *Rufin*. Mit verdünnten Mineralsäuren gekocht zerfällt es in *Krümelzucker* (= 41,76%) und *Phloretin* (= 60,46%). Es absorbirt Ammoniakgas und färbt sich dann durch Luft und Wasser gelb, orange, roth und endlich blau.

Rufin, $C_{14}H_7O_5$, bildet eine rothe, spröde, in Alkohol, nicht in Aether lösliche Masse, welche mit Schwefelsäure eine gepaarte Säure, *Rufinschwefelsäure*, bildet.

Phloretin, $C_{30}H_{14}O_{10}$, krystallisirt in farblosen Blättchen, schmeckt süsslich, fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in heissem Wasser und Aether, in Alkohol in jedem Verhältnisse löslich, verliert noch bei 160° kein Wasser, schmilzt bei 180° und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Durch Salpetersäure wird es in die amorphe, flohfarbne Phloretinsäure verwandelt, die oxydirten Stickstoff enthält.

Phlorrhizeïn, $C_{42}H_{30}N_2O_{26}$, wird auf folgende Weise gewonnen: feuchtes Phorrhizin wird mit Ammoniakgas gesättigt, wodurch es sich in einen blauen Syrup verwandelt, der neben Schwefelsäure ausgetrocknet wird; in etwas Wasser gelöst wird daraus durch viel Alkohol das Phlorrhizeïnammoniak als schön blaues Pulver niedergeschlagen.

Aus der wässrigen Lösung des blauen Körpers wird durch mit Alkohol verdünnte Essigsäure das reine Phlorrhizeïn als rothes Pulver oder durchscheinende, rothe, harzähnliche Masse gefällt; es schmeckt bitterlich, löst sich nur in kochendem Wasser und zwar mit rother Farbe auf. Dieser Körper entsteht unstreitig aus dem Phlorrhizin, indem dieses nebem Ammoniak Sauerstoff aufnimmt und Wasser abgiebt. Jene blaue Ammoniakverbindung ist in Wasser löslich, in zurückgeworfenem Lichte kupferroth und kann durch desoxydirende Körper gerade wie Indigblau zu einer farblosen Masse reducirt werden, die an der Luft wieder blau wird.

Arbutin. $C_{32}H_{22}O_{19} . 2\,HO$.

Wird das wässrige Decoct der Blätter von *Arctostaphylos Uva ursi* mit essigsaurem Bleioxyd gefällt und die davon abfiltrirte Flüssigkeit concentrirt, filtrirt, durch Schwefelwasserstoff vom überschüssig zugesetzten Blei befreit, und dann zur Syrupsdicke verdunstet, so scheidet sich der fragliche Körper in sternförmig gruppirten Prismen aus. Rein ist das Arbutin farblos, von bitterm Geschmack, löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt zu einer amorphen, farblosen Masse, bei 100° verliert es 2 At. Krystallwasser, ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben, giebt mit Eisenchlorid, neutralem und basisch essigsaurem Bleioxyd keinen Niederschlag. Durch Behandlung mit Emulsin zerfällt es in Traubenzucker und *Arctuvin* ($C_{32}H_{24}O_{21} = C_{12}H_{14}O_{14} + C_{20}H_{10}O_7$).

Arctuvin, $C_{20}H_{10}O_7$, bildet grosse, farblose, vierseitige Prismen, von bittersüssem Geschmack, schmilzt beim Erhitzen, kann bei einiger Vorsicht unzersetzt sublimirt werden, in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Durch Eisenchlorid wird die wässrige Lösung des Arctuvins blau gefärbt, wird aber bald grün und farblos. Mit Wasser befeuchtet und Ammoniakgase ausgesetzt, bildet sich eine schwarze Masse, *Arctuveïn*, $C_{20}H_{10}N_3O_{20}$.

Aesculin. $C_{42}H_{24}O_{26}$.

Dieser Körper ist hauptsächlich in der Rinde von *Aesculus Hippocastanum* enthalten. Das Rindendecoct wird mit neutralem essigsaurem Bleioxyd gefällt, die filtrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff von überschüssig zugesetztem Blei befreit und dann die vom Schwefelblei ab-

filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation verdunstet. Durch Umkrystallisiren erhält man das Aesculin in Prismen von blendend weisser Farbe, geruchlos, von bitterm Geschmack. Durch Metallsalze wird seine Lösung nicht gefällt, ausser durch basisch essigsaures Bleioxyd. Durch Digestion des Aesculins mit verdünnten Mineralsäuren in der Wärme zerfällt es in Aesculetin und Zucker ($C_{42}H_{24}O_{26} = 2(C_{12}H_{10}O_{10}) + C_{18}H_4O_6$).

Aesculetin, $C_{18}H_4O_6 . 2 HO$, bildet prismatische Krystalle mit einem geringen Stich ins Gelbe, ist selbst in heissem Wasser nur schwer löslich, in kaltem Weingeiste löst es sich wenig, mehr in siedendem, aus dem es sich beim Erkalten in Krystallen absetzt. In Alkalien löst es sich leicht und zwar mit gelber Farbe auf, Säuren entfärben die Lösung wieder und schlagen daraus das Aesculetin in dünnen seidenglänzenden Nadeln nieder. Mit Ammoniak giebt es ein in kaltem Wasser schwer lösliches Salz, welches citronengelbe Blättchen bildet. Beim Erhitzen zersetzt sich das Aesculetin und hinterlässt viel Kohle; eine wässrige Lösung des Aesculetins giebt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, aber keinen Niederschlag; mit essigsaurem Bleioxyd giebt es einen chromgelben Niederschlag ($C_{18}H_8O_{10} . 2 PbO$).

Der bei der Bildung dieses Körpers aus Aesculin entstandene Zucker besteht aus $C_{12}H_{13}O_{13}$ (bei 100° getrocknet), schmeckt süsser als Traubenzucker, schmilzt bei 100°, reducirt Kupferoxyd aus alkalischer Flüssigkeit.

Orcin. $C_{16}H_8O_4$.

Dieser Körper ist in den Extracten mehrerer Flechten gefunden und meist durch Ausziehen derselben mit kochendem Alkohol, Erkaltenlassen, Filtriren und Abdampfen zur Krystallisation erhalten worden; er bildet sich aber aus der Lecanorsäure (vergl. S. 350) sowohl durch trockne Destillation, durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure, als durch Kochen mit Alkalien nach folgender Formel: $C_{18}H_8O_8 - 2 CO_2 = C_{16}H_8O_4$. Man gewinnt das Orcin daher am besten durch Kochen der Lecanorsäure mit Barytwasser; das aus der vom kohlensauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit krystallisirte Orcin ist meist gefärbt; durch Alaunerde- oder Eisenoxydhydrat kann es ziemlich farblos erhalten werden.

Das Orcin krystallisirt in vierseitigen, zweiflächig zugeschärften Prismen mit 3 At. Wasser, schmeckt ekelhaft süsslich, schmilzt beim Erhitzen und lässt sich unverändert destilliren; das sublimirte Orcin enthält noch 1 At. Wasser, löst sich in Wasser und Alkohol; die wässrige Lösung wird nur durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt; von Salpetersäure wird es blutroth gefärbt. Beim Kochen mit verdünnten Säuren bleibt das Orcin unverändert. Orcin absorbirt eine grosse Menge Ammoniakgas und verwandelt sich in Berührung mit Wasser und Luft in eine violette Lösung, aus

welcher durch Essigsäure ein prächtig rother Körper, das *Orceïn*, gefällt wird. Durch Chlorgas wird das Orcin in einen chlorhaltigen, krystallisirbaren Körper, *Chlororceïd*, verwandelt.

Orceïn, $C_{16}H_8NO_6$, bildet sich aus Orcin, Ammoniak, Wasser und Sauerstoff nach folgender Formel: $C_{16}H_8O_4 + H_3N + 5\,O = 3\,HO + C_{16}H_8NO_6$; es ist ein braunrothes Pulver, löst sich in Ammoniak mit dunkelblutrother, in fixen Alkalien mit violettrother Farbe auf; durch Schwefelwasserstoff und Schwefelalkalien wird die rothe Lösung entfärbt.

Amygdalin. $C_{40}H_{27}NO_{22}$.

Dasselbe findet sich hauptsächlich in den bittern Mandeln, ist aber auch in den Kernen andrer Drupaceen gefunden worden; in amorpher Gestalt ist es in den Blättern von *Prunus Laurocerasus* und in der Rinde von *Prunus Padus* gefunden worden; man erhält es durch Extraction der vom fetten Oele gehörig abgepressten Bittermandelkleie mit kochendem Alkohol (von 93%); das Amygdalin, welches nicht schon von selbst beim Erkalten des Alkohols sich ausscheidet, wird durch Aether daraus gefällt.

Das Amygdalin krystallisirt aus der alkoholischen Lösung wasserfrei in silberglänzenden Schuppen, aus der wässrigen Lösung mit 6 At. Wasser in durchsichtigen Prismen von schwach bitterm Geschmack, ist leicht in Wasser und Spiritus löslich, unlöslich in Aether, wird aus seinen Lösungen durch Metallsalze nicht gefällt. Durch gelindes Erwärmen mit Wasser und Pflanzeneiweiss, besonders dem der emulsiongebenden Samen, wird das Amygdalin in Blausäure, flüchtiges Bittermandelöl und Zucker verwandelt, so dass es entweder aus diesen 3 Stoffen ($C_2NH + C_{14}H_6O_2 + C_{24}H_{20}O_{20} = C_{40}H_{27}NO_{22}$) oder aus Cyanbenzoyl und Gummi ($C_{14}H_5 \cdot C_2N + C_{24}H_{22}O_{22} = C_{40}H_{27}NO_{22}$) zusammengesetzt betrachtet werden kann.

Gewöhnlich entsteht bei dieser Zerlegung auch Ameisensäure, welche durch Zersetzung der Blausäure sich erst bildet. Mit concentrirter Salzsäure gekocht wird es in Huminsäure, Salmiak und *Mandelsäure* (vergl. S. 326) zerlegt. Durch Kochen mit starken Basen bildet es eine eigenthümliche Säure, *Amygdalinsäure*, und Ammoniak; mit oxydirenden Mitteln behandelt liefert es Blausäure, Ameisensäure, Bittermandelöl und Benzoësäure.

Amygdalinsäure, $C_{40}H_{26}O_{24} \cdot HO$ (= Mandelsäure + Zucker $C_{16}H_7O_5 + C_{24}H_{20}O_{20}$ oder Bittermandelöl, Ameisensäure und Zucker = $C_{14}H_6O_2 \cdot C_2HO_3 + C_{24}H_{20}O_{20}$), ist eine amorphe, farblose Masse von angenehm saurem Geschmack, zerfliesst an feuchter Luft, unlöslich in Alkohol und Aether, röthet Lakmus, bildet mit allen Basen lösliche Salze, nur mit Bleioxyd ein

basisches, unlösliches Salz, mit Aethyloxyd einen wenig flüchtigen Aether, giebt mit oxydirenden Substanzen Ameisensäure, Bittermandelöl, Benzoësäure und Kohlensäure.

Gaultherin.

Dieser Körper findet sich in der Rinde der *Betula lenta* (aber nicht in der *Gaultheria procumbens*); er ist noch nicht rein und krystallisirt erhalten worden, löst sich nicht in Alkohol, nicht in Aether, schmeckt leicht bitterlich; in der Rinde der *Betula lenta* findet sich eine emulsinähnliche Substanz, durch welche das Gaultherin in das bekannte *Gaultheriaöl* oder salicylsaures Methyloxyd (vergl. S. 462) zerlegt wird. Wird Gaultherin mit Barytwasser gekocht, so bildet sich eine krystallisirbare, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Säure, die *Gaultherinsäure*.

Athamantin. $C_{24}H_{15}O_7$.

Dasselbe findet sich in den Wurzeln und halbreifen Saamen von *Ath. Oreoselinum*, wird daraus durch Extraction mit Alkohol gewonnen, dessen Extract mit Aether ausgezogen und die aetherische Lösung mit Thierkohle gereinigt.

Es bildet eine weisse, atlasglänzende Masse oder grosse, vierseitige, rechtwinklige Prismen von ranzig seifenartigem Geruche und ranzig bitterlichem Geschmacke; aus seiner in der Wärme gesättigten Lösung in Aether oder Alkohol scheidet es sich in ölartigen Tropfen aus, die später erst erstarren, schmilzt bei + 79°, zersetzt sich bei höherer Temperatur und liefert dabei Valeriansäure. Durch Salzsäuregas sowie durch schweflige Säure wird es in Valeriansäure und *Oreoselon* zerlegt. Mit concentrirter Schwefelsäure oder mit Alkalien erhitzt löst sich das Athamantin mit brauner Farbe auf und zerfällt ebenfalls in Baldriansäure und ein verändertes Oreoselon.

Oreoselon, $C_{14}H_5O_3$, ist entweder eine amorphe, poröse, grauweisse Masse oder bildet kleine, aus gelblichen Nadeln bestehende Warzen, geruch- und geschmacklos, in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Alkalien löst es sich mit gelber Farbe auf, schmelzbar bei 190° und erstarrt beim Erkalten zu einer amorphen, gelblichen Masse, zersetzt sich bei weiterm Erhitzen. Das Athamantin wird also durch Salzsäure nur in Baldriansäure und Oreoselon zerlegt; denn $C_{10}H_9O_3 \cdot HO + C_{14}H_5O_3 = C_{24}H_{15}O_7$. Beim Kochen mit Salzsäure nimmt das Oreoselon Wasser auf und verwandelt sich in *Oreoselin*.

Oreoselin, $C_{14}H_6O_4$, krystallisirt in blendendweissen Nadeln, löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem und krystallisirt daraus beim Erkalten,

leicht in Alkohol und Aether, auch in kaustischen Alkalien und wird daraus durch Säuren krystallinisch gefällt, schmilzt beim Erhitzen und erstarrt beim Erkalten krystallinisch, wird bei höherer Temperatur zersetzt.

Zweite Sippe.

Haematoxylin. $C_{40}H_{17}O_5$.

Dieser Körper wird aus dem Wasserextracte des Blauholzes mittelst Aether ausgezogen; aus dem mit luftfreiem Wasser verdünnten Aetherextracte schiesst nach einiger Zeit das Haematoxylin in rechtwinkligen, vierseitigen Prismen an; strohgelb, von lakritzenartigem Geschmack, löslicher in heissem als in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; durch blosse Luft wird es nicht gefärbt, die geringste Spur Ammoniak röthet es; durch Schwefelwasserstoff wird es wieder entfärbt; es enthält im krystallisirtem Zustande 3 At. Wasser, wenn es aus heissen Lösungen, 8 At. dagegen, wenn es aus kalten Lösungen ausgeschieden ist; von Säuren wird es mit rother Farbe gelöst, durch längere Einwirkung der Säure wird es verändert; durch Alkalien wird das Haematoxylin mit anfangs blauer, dann braunrother Farbe gelöst; es reducirt Bleioxyd und Quecksilberoxyd. In Ammoniak bildet es eine rothe Lösung, die, Sauerstoff absorbirend, immer dunkler roth wird; aus dieser Lösung krystallisirt allmählich in tiefrothen Körnern eine Verbindung von Ammoniak mit *Haemateïn*, aus deren Lösung durch Essigsäure letzteres ausgeschieden wird.

Haemateïn, $C_{20}H_8O_8$, ist trocken und zusammenhängend, schwarzgrau glänzend, pulverisirt braunroth; aus heissen, wässrigen Lösungen setzt es sich in schwarzgrünen Crusten ab, aus concentrirten Lösungen gelatinirt es und zeigt dann mikroskopische, rothe Körner oder Schuppen, beim Erhitzen zersetzt es sich; in Kali löst es sich mit blauer, in Ammoniak mit purpurrother Farbe.

Alizarin. $C_{20}H_6O_6 . 4\ HO$.

Wird die frische Krappwurzel mit kochendem Wasser ausgezogen, so entsteht durch Zusatz einer Säure ein brauner Niederschlag, während die Flüssigkeit hellgelb wird; der Niederschlag enthält Alizarin, Purpurin, Pectinsäure, die beiden Harze und Extractivstoff; in der gelben Flüssigkeit ist Xanthin und Zucker.

Der ausgewaschene, braune Niederschlag wird in einer concentrirten Lösung von Alaunerde in Kalihydrat ausgekocht, wodurch die Pigmente gelöst und dunkelbraune Substanzen gefällt werden; aus dieser Lösung

werden durch Salzsäure schön rothe Flocken, Alizarin und Purpurin, gefällt. Der Niederschlag wird in Alkohol oder verdünntem Ammoniak gelöst und daraus durch frisch gefällte Alaunerde die Pigmente gefällt. Werden diese Alaunerdeverbindungen mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron gekocht, so löst sich Purpurin mit tief rother Farbe, während Alizarinalaunerde zurückbleibt. Aus der Natronlösung fällt man durch Salzsäure das Purpurin, und aus der Alaunerdeverbindung erhält man durch dieselbe Säure das Alizarin. Beide Substanzen werden durch Umkrystallisiren in Alkohol gereinigt.

Das Alizarin, dessen Zusammensetzung man auch $= C_{60}H_{19}O_{19}$ annimmt, bildet durchsichtige, bräunlichgelbe oder musivgoldähnliche, glänzende Prismen, welche bei 100° ihr ganzes Wasser verlieren und bei 215° zu sublimiren beginnen; im wasserfreien Zustande ist es roth, im sublimirten hellorangegelb und dem bei 100° getrockneten gleich zusammengesetzt, in Weingeist und Aether löslich, in Wasser dagegen nur wenig, die Lösungen sind gelb; in Schwefelsäure und Salzsäure wird es unverändert gelöst, von Salpetersäure wird es beim Erhitzen unter Entwicklung von salpetriger Säure in Oxalsäure und Phthalinsäure ($C_{20}H_6O_6 + 8\,O = 2\,HO + 2\,C_2O_3 + C_{16}H_4O_6$) verwandelt, ebenso durch Kochen mit Eisenchlorid oder Chromsäure; Goldoxyd, nicht aber Goldchlorid wird davon reducirt. Mit ätzenden und kohlensauren Alkalien giebt es purpurfarbne, d. h. rothe, stark in's Blaue scheinende Lösungen, aus welchen es durch Säuren in dunkelorangenen Flocken gefällt wird; die ammoniakalische Lösung verliert beim Verdunsten das Ammoniak; die alkalische Lösung giebt mit Baryt- und Kalksalzen purpurfarbne Niederschläge, die beim Trocknen dunkelbraun und beim Reiben gelb, fast metallisch glänzend werden; Kalk, Baryt und Alaunerde entziehen selbst der Kalilösung das Alizarin; die Metallsalze geben aus der ammoniakalischen Lösung fast nur purpurfarbne Niederschläge.

Durch Gährung sowohl als durch Einwirkung von Chlor wird das Alizarin in Purpurin verwandelt. Sehr interessant ist übrigens noch das nahe Verhältniss, in welchem das Alizarin zur Chlornaphthalinsäure, $C_{20}H_5NO_6$, steht; es ist in dieser nur 1 Aeq. Wasserstoff des Alizarins durch 1 Aeq. Chlor vertreten; ferner giebt die Chlornaphthalinsäure gleich dem Alizarin mit Salpetersäure Oxalsäure und Phthalinsäure.

Purpurin. $C_{18}H_6O_6 . HO$.

Dieser Körper, dessen Darstellung unter dem Alizarin erwähnt wurde, krystallisirt aus starkem Alkohol in rothen Nadeln, aus verdünntem in orangefarbnen, in Wasser etwas leichter löslich, als Alizarin, und zwar mit röthlicher Farbe; von siedender Alaunlösung wird es mit hellrother Farbe gelöst, schmilzt beim Erhitzen und sublimirt unter theilweiser Zersetzung; löslich in Aether sowie in concentrirter Schwefelsäure; in Alkalien löst es sich mit hochrother Farbe auf ohne den blauen Schein, welcher dem Alizarin eigenthümlich ist; mit Kalk, Baryt und Bleioxyd bildet es purpurrothe, unlösliche Verbindungen; in Salzlösungen ist das Purpurinkali unlöslich, daher es sich in kohlensaurem Natron, sobald die Lösung concentrirt ist, nur beim Kochen auflöst, beim Erkalten aber vollständig wieder ausscheidet. Das Purpurin kann gleich dem Indigblau reducirt und durch Sauerstoffaufnahme wieder regenerirt werden; versetzt man nämlich eine Lösung von Purpurin in Aetzkali mit Eisenvitriol und läst es einige Zeit stehen, so bildet sich eine missfarbige, braungelbe Lösung, welche an der Luft augenblicklich roth wird. Auch dieses Pigment wird gleich dem Alizarin durch Salpetersäure in Phthalinsäure verwandelt.

Brasilin. $C_{18}H_7O_6$.

Dasselbe findet sich im Blauholz und wird aus demselben durch Extraction mit Alkohol oder Aether gewonnen; aus der Lösung wird durch stark basisch salpetersaures Bleioxyd ($6 PbO + NO_5$) der Körper gefällt und von dem Blei durch Schwefelwasserstoff getrennt.

Farblose, rechtwinklige Prismen von anfangs süsslichem, hintennach bitterm Geschmacke, löst sich in kaltem Wasser unverändert auf, in heissem röthet es sich etwas, in Alkohol und Aether löslich; durch Ammoniakdämpfe färbt es sich dunkelpurpurroth. Durch Kochen der wässrigen Lösung entsteht das *Brasileïn*.

Brasileïn, $C_{18}H_7O_7$, scheidet sich beim Verdunsten der wässrigen Lösung in feinen seidenglänzenden Krystallen von lebhaft rother Farbe aus.

Morin. $C_{18}H_5O_7 + 3\,HO$.

Dieser Stoff findet sich neben Moringerbsäure im Gelbholze (*Morus tinctoria*); man gewinnt ihn, indem man den concentrirten wässrigen Aus-

zug des Gelbholzes einige Tage stehen lässt, worauf sich ein gelber Absatz bildet, bestehend aus Moringerbsäure und Morinkalk, der praeformirt im Holze enthalten ist; durch Auflösen in kochendem Alkohol und Zusatz von Wasser wird die Kalkverbindung ausgeschieden und diese nach wiederholtem Umkrystallisiren durch Oxalsäure zerlegt.

Weisses, krystallinisches Pulver, wird an der Luft (durch Ammoniakaufnahme) etwas gelblich, in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkokol und Aether, die Lösungen sind dunkelgelb, schmecken bitter uud röthen Lakmus schwach. Bei der trocknen Destillation liefert es *Brenzmoringerbsäure* (s. S. 330). Mit Basen verbindet es sich und verliert dabei 3 At. Wasser, beim blossen Erhitzen fängt es erst bei 180⁰ an dieselben abzugeben. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe und entwickelt Castoreumgeruch; mit Salpetersäure liefert es Oxypikrinsäure; in Alkalien löst sich das Morin mit gelber Farbe auf. Eisenchlorid giebt mit einer wässrigen Morinlösung eine granatrothe Färbung; schwefelsaures Kupferoxyd und Kali scheiden damit Kupferoxydul aus. Silberoxydsalze werden sogleich reducirt; Zinnchlorür und Alaun geben damit hellgelbe Niederschläge.

Scoparin. $C_{21}H_{11}O_{10}$.

Dasselbe wird aus dem Extracte der Pflanze *Spartium scoparium* erhalten, durch widerholtes Lösen des Extracts in Wasser gewinnt man es ziemlich rein; man löst es dann in Ammoniak und fällt es nachher durch Salzsäure; beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung krystallisirt es. Es ist farb-, geruch- und geschmacklos, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, leicht auch in Alkalien, bildet aber mit letztern an der Luft grüne Lösungen; durch Chlorkalk wird es dunkelgrün, durch Salpetersäure in Pikrinsäure verwandelt, wird durch essigsaures Bleioxyd grüngelb, durch salpetersaures Silberoxyd oder Quecksilberchlorid aber gar nicht gefällt. Auf den thierischen Organismus wirkt es stark diuretisch.

Dritte Sippe.

Columbin, $C_{42}H_{22}O_{14}$,

findet sich in der Columbowurzel (von *Cocculus palmatus*); durch Extraction mit Alkohol und Behandlung mit Aether aus der Wurzel gewonnen, krystal-

lisirt es in farblosen, schiefen rhombischen Säulchen; luftbeständig, geruchlos, sehr bitter, löst sich nicht sehr in Wasser, Alkohol und Aether auf, leicht in Essigsäure.

In jener Wurzel findet sich neben dem Columbin und Berberin Columbosäure, $= C_{42}H_{23}O_{13}$.

Pikrotoxin. $C_{12}H_7O_5$.

Dieser Körper, auch *Menispermin* oder *Cocculin* genannt, findet sich in *Anamirta Cocculus*, wird durch Extraction der Kokkelskörner mit Weingeist erhalten, bildet farblose, vierseitige Säulchen oder sternförmig gruppirte Nadeln, geruchlos, von unerträglich bitterm Geschmack, giftig, luftbeständig, zersetzt sich in der Hitze ohne zu schmelzen, löst sich in 150 Th. kaltem, in 25 Th. heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und auch in Aether.

Limonin. $C_{42}H_{25}O_{13}$.

Dieser Körper ist der bittre Stoff der Kerne der Citronen und Apfelsinen; er wird durch Extraction der zerstossenen Kerne mit Alkohol gewonnen, aus dem er bei stärkerer Concentration sich in Krystallen und als Pulver ausscheidet.

Das Limonin krystallisirt in Nadeln; in Wasser, Aether und Ammoniak schwer löslich, leichter in Mineralsäuren, Alkohol und Essigsäure; in Kalilösung so wie in concentrirter Schwefelsäure, mit welcher es eine rothe Lösung bildet, löst es sich unverändert auf und wird wieder in früherer Gestalt niedergeschlagen; lässt sich bis 200° ohne Gewichtsverlust erhitzen; die alkoholische Lösung wird durch Metallsalze nicht gefällt, concentrirte Salpetersäure verändert es eben so wenig als Chromsäure.

Das Limonin enthält 2 At. Sauerstoff mehr als das Phlorrhizin, lässt sich aber durch kein Desoxydationsmittel in dieses verwandeln.

Aloïn. $C_{34}H_{18}O_{14}$.

Das Aloïn findet sich in der *Aloë*, wird daraus durch Extraction mit kaltem Wasser und Krystallisiren im Vacuo erhalten, bildet sternförmig gruppirte Nadeln von blassgelber Farbe mit 1 At. Wasser, luftbeständig, von süsslich bitterm Geschmack, in kaltem Wasser und Alkohol wenig löslich,

besser in heissem; Lösungen gelb, auf Zusatz von Alkali sich an der Luft bald bräunend; liefert bei der Behandlung mit Salpetersäure Chrysamminsäure; verkohlt beim Erhitzen unter Entwicklung eines aromatischen Geruchs.

Mekonin. $C_{10}H_5O_4$.

Dieser Körper findet sich im Opium; man erhält ihn, wenn man die Mutterlauge, aus welcher das Narceïn krystallisirte, abdampft, den Rückstand mit Aether extrahirt und nach Verdunstung desselben das Mekonin mit Wasser auszieht.

Es krystallisirt in farblosen, sechsseitigen Säulen, von scharfem Nachgeschmack, schmilzt bei 90°, verflüchtigt sich bei 155° ohne Zersetzung; leichter in kochendem als in kaltem Wasser löslich, noch leichter in Alkohol und Aether, aetherischen Oelen und Alkalien; von Salzsäure und Essigsäure wird es unzersetzt aufgelöst; in Schwefelsäure ist das Mekonin auflöslich, hinterlässt aber beim Abdampfen eine grasgrüne Masse; von Salpetersäure wird es in einen sauren, krystallinischen Körper verwandelt.

Olivil. $C_{14}H_9O_5$.

Dieser Körper findet sich im Harze, welches aus Olivenbäumen ausfliesst. Das mit Aether extrahirte Harz wird mit Alkohol von 0,833 spec. Gewicht gekocht; der Alkohol löst das Olivil auf und lässt die in Aether unlöslichen Harze zurück.

Es krystallisirt in farblosen, sternförmig gruppirten Nadeln, mit 7 At. Wasser, schmilzt bei 118° und erstarrt erst bei 70° zu einer amorphen, harzähnlichen Masse, wird bei höherer Temperatur zersetzt, löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, in Alkohol und in Oelen, aber wenig in Aether; löst sich in Alkalien und wird daraus durch Säuren gefällt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit blutrother Farbe auf, durch Wasser wird es daraus mit blutrother Farbe gefällt (*Olivilrufin.*)

Pyrolivilsäure, $C_{20}H_{13}O_5$, entsteht durch trockne Destillation des Olivils, ist eine ölähnliche, farblose, nach Nelken riechende Flüssigkeit, isomer der Nelkensäure, wird aber an der Luft sehr bald zersetzt.

Absintheïn. $C_{16}H_{10}O_4 . HO$.

Das *Wermuthbitter* wird aus dem weingeistigen Extracte der *Artemisia Absinthium* durch Aether ausgezogen. Der Rückstand des aetherischen Auszugs wird durch ammoniakhaltiges Wasser vom Harz befreit; den Rückstand löst man in Weingeist und fällt mit Bleizuckerlösung; nach Entfernung des Bleis aus alkoholischer Flüssigkeit scheidet sich der fragliche Körper in harzigen Tropfen ab, die auf Zusatz von Wasser hart und krystallinisch werden; es schmeckt sehr bitter, ist in Wasser schwer löslich, leicht löslich in Alkohol, auch in Aether, leicht in Säuren. Mit englischer Schwefelsäure wird es rothgelb und an der Luft indigblau.

Paridin. $C_{12}H_{10}O_6$.

Dieser Körper findet sich in *Paris quadrifolia* und wird daraus erhalten, indem die trockne Pflanze mit essigsäurehaltigem Wasser extrahirt wird; das hieraus gewonnene Alkoholextract durch Aether und Thierkohle gereinigt, giebt mit heissem Wasser behandelt das krystallisirte Paridin.

Es krystallisirt in glänzenden Blättern mit 1 At. Wasser, von hintennach beissendem Geschmacke, wenig in Wasser, leicht in Alkohol löslich. Schwefelsäure und concentrirte Phosphorsäure färben es roth. Alkalien zerstören es beim Erwärmen.

Cnicin. $C_{28}H_{18}O_{10}$.

Dasselbe findet sich in fast allen *Cynarocephaleen*, krystallisirt in weissen Nadeln, geruchlos, bitter, schmelzbar, bei höherer Temperatur zersetzt es sich, leichter in siedendem als kaltem Wasser löslich, wenig in Aether; leicht in Alkohol.

Anemonin. $C_{15}H_6O_6$.

Dieser Körper wird durch Destillation der *Anemone Pulsatilla* mit Wasser dargestellt; er bildet nadelförmige Krystalle, in siedendem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol, so wie in Wasser und Aether nur wenig löslich; geht mit Alkalien gelbe, lösliche Verbindungen ein. Durch Säuren wird er zersetzt

Peucedanin. $C_{24}H_{12}O_6$.

Dasselbe wird aus der Wurzel von *Peucedanum officinale* erhalten, krystallisirt in glänzend weissen Prismen, von scharfem Geschmack, schmilzt bei 75⁰ ohne Gewichtsverlust, bräunt sich bei 130⁰, in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich; von Alkalien, nicht von Säuren, wird es aufgelöst. Man hat daraus folgende Zersetzungsproducte erhalten: *Oxypeucedanin*, $C_{24}H_{11}O_7$, *Nitropeucedanin*, $C_{24}H_{10}NO_7$, und *Nitropeucedaninamid*, $C_{24}H_{12}N_2O_8$.

Imperatorin. $C_{24}H_{12}O_5$.

Dasselbe wird aus *Imperatoria Ostruthium* gewonnen.

Es krystallisirt in farblosen, vierseitigen Prismen, die sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol, Aether und Oelen auflösen.

Cubebin. $C_{17}H_9O_5$.

Dieser Körper wird aus den Früchten von *Piper Cubeba* erhalten.

Es krystallisirt in Nadelbüscheln, geruch- und geschmacklos, in Wasser unlöslich, löslich in heissem Alkohol, etwas löslich in Aether, leicht in Essigsäure, fetten und flüchtigen Oelen.

Elaterin. $C_{20}H_{14}O_5$.

Das *Elaterium* wird mit Alkohol ausgekocht, die Hälfte des letzteren abdestillirt und aus dem Rückstande durch Wasser das Elaterin gefällt; durch Aether wird es gereinigt und aus Alkohol krystallisirt.

Es bildet farblose, glänzende, sechsseitige Tafeln, schmilzt bei 200⁰ und erstarrt beim Erkalten zu einer amorphen Masse, ist nicht flüchtig, lässt sich entzünden und verbrennt mit rusender Flamme, nicht in Wasser, leicht in Alkohol, wenig in Aether löslich; löst sich nicht in verdünnten Säuren, wohl aber in concentrirter Salpetersäure, aus der es durch Wasser unverändert niedergeschlagen wird, in Schwefelsäure mit rother Farbe.

Myroxocarpin. $C_{28}H_{35}O_6$.

Dasselbe findet sich im *weissen Perubalsam*, setzt sich bei längerm Stehen des wässrigen Auszugs dieses Balsams ab, bildet zollange, farb-

lose, stark glänzende Nadeln, unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol und Aether, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, schmilzt bei 115° zu einem farblosen, durchsichtigen Glase; bei höherer Temperatur wird es zersetzt; verbindet sich weder mit Säuren noch mit Alkalien oder andern Basen.

Vierte Sippe.

Cholesterin. $C_{28}H_{24}O$.

Dieser Körper ist ein sogenanntes unverseifbares Fett, daher auch *Gallenfett* genannt. Es ist in der Galle, besonders aber in den Gallensteinen gefunden worden, kommt aber auch im Gehirn, im Blute und den meisten thierischen Flüssigkeiten vor. Man gewinnt es am besten durch Behandeln der cholesterinhaltigen Gallensteine mit siedendem Alkohol, in dem es sich auflöst und beim Erkalten grösstentheils wieder ausscheidet.

Es bildet grosse, perlmutterglänzende Schuppen, die sich unter dem Mikroskop als rhombische, dünne Tafeln darstellen (stumpfer Winkel = 100° 30′ spitzer = 79° 30′), oder wohl ausgebildete, dem klinorhombischen System angehörige tafelförmige Krystalle mit 1 At. Wasser; schmilzt bei 145° und erstarrt bei 135° im Erkalten krystallinisch, wird beim Reiben elektrisch, im Vacuo so wie auch bei sehr vorsichtigem Erhitzen auf 360° destillirbar, lässt sich entzünden und verbrennt mit russender Flamme, löst sich in 9 Th. siedenden Alkohols, nicht in Wasser, leicht in Aether; auch wird es von Seifenwasser in nicht geringer Menge aufgelöst, so wie von fetten Oelen. Durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure bei 60° wird es roth gefärbt und unter Verlust von Wasser in 3 Kohlenwasserstoffe, *Cholesteriline*, verwandelt. Durch längeres Kochen mit concentrirter Salpetersäure wird es zunächst in eine harzähnliche Masse verwandelt, welche bei fortgesetzter Digestion in Essigsäure, Buttersäure, Capronsäure, Oxalsäure und *Cholesterinsäure* zersetzt wird. Wird Cholesterin mit concentrirter Phosphorsäure bis zu seinem Schmelzpunkte erhitzt, so bilden sich zwei den Cholesterilinen isomere Kohlenwasserstoffe, *Cholesterone* genannt. Durch Chlor und Brom wird dem Cholesterin ein Theil des Wasserstoffs entzogen und dieser durch aequivalente Mengen Chlor oder Brom ersetzt. Durch concentrirte Alkalien wird es selbst beim Erhitzen nicht zersetzt. Bei der trocknen Destillation hinterlässt es Kohle und giebt

ein öliges Destillat, welches bei der Rectification mit Wasser angenehm nach Geranium riecht.

Cholesterinsäure, $C_8H_4O_4$, entsteht nicht blos durch Oxydation des Cholesterins, sondern auch der Cholsäure und der gepaarten Cholsäuren mittelst concentrirter Salpetersäure. Sie bildet eine amorphe, blassgelbe, dem Kirschgummi ähnliche Masse, die an der Luft leicht zerfliesst; sie lässt sich entzünden und verbrennt mit rusender Flamme, wird bei der trocknen Destillation zersetzt, löst sich in Wasser und Alkohol mit gelber Farbe, giebt mit Alkalien und alkalischen Erden lösliche, mit den Oxyden der schweren Metalle unlösliche Salze; das Silbersalz ist in kochendem Wasser löslich und setzt sich daraus beim Erkalten krystallinisch ab.

Cholesterilin; so hat man unter *a*, *b* und *c* die 3 Kohlenwasserstoffe bezeichnet, die aus der Zersetzung des Cholesterins durch Schwefelsäure hervorgehen; *a Chol.*, $C_{32}H_{26}$, unterscheidet sich von den beiden andern durch seine Unlöslichkeit in Aether, ist erdig, amorph, in Wasser unlöslich, in Alkohol wenig löslich; aus heisser Terpenthinlösung krystallisirt es, schmilzt bei 240°, wird aber dabei schon zersetzt. *b Chol.*, $C_{22}H_{18}$, krystallisirt in stark glänzenden Blättchen oder feinen Nadeln, in Wasser und Alkohol unlöslich, löslich in Aether, schmilzt bei 255° und erstarrt wieder krystallinisch. *c Chol.*, $C_{27}H_{22}$, gelbe, amorphe, harzige Masse, in Aether leicht, in Alkohol schwer, in Wasser nicht löslich, schmilzt bei 127°; alle 3 Substanzen werden in der Hitze zersetzt. Die grosse Uebereinstimmung der empirischen Zusammensetzung macht, dass jene für diese Cholesteriline angenommenen Formeln durchaus nur als hypothetisch zu betrachten sind.

a Cholesteron wird aus dem Rückstande des mit Phosphorsäure auf 137° erhitzten Cholesterins durch Weingeist ausgezogen; rhombische, gerade, zweiflächig zugespitzte Säulen, farblos, durchsichtig, glänzend, leichter als Wasser, schmilzt bei 68°, grösstentheils unzersetzt destillirbar, entzündlich; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen.

b Cholesteron, aus dem in Weingeist unlöslichen Rückstande durch Aether ausgezogen, bildet feine, weisse Nadeln, schmilzt bei 175°, wird beim Destilliren theilweise zersetzt, geruch- und geschmacklos, entzündlich. Beide Stoffe enthalten nur Kohlenstoff und Wasserstoff im Verhältniss von 88 : 12.

Ambrin. $C_{33}H_{32}O$.

Dieser Stoff wurde ebenfalls bisher den unverseifbaren Fetten zugerechnet und deshalb *Ambrafett* genannt; er wird aus der Ambra gleich dem Cholesterin durch kochenden Alkohol erhalten.

Es bildet weisse, sternförmig oder warzenförmig gruppirte Nadeln, perlmutterglänzend, geruchlos, schmilzt bei 37°, wird durch trockne Destillation zersetzt, unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und Oelen, wird durch kaustische Alkalien nicht verändert, soll aber mit Salpetersäure eine stickstoffhaltige Säure geben.

Castorin.

Dasselbe findet sich im *Castoreum* und ist deshalb auch *Bibergeilfett* genannt worden; das gesättigte alkoholische Extract des Bibergeils setzt beim Erkalten Fett ab; die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit aber beim Verdunsten Castorinkrystalle, die durch Umkrystallisiren gereinigt werden.

Vierseitige, durchsichtige Nadeln, schmilzt gegen 100° und erstarrt nach dem Erkalten zu einer durchsichtigen, pulverisirbaren Masse, löst sich in heissem Alkohol in solcher Menge, dass die ganze Flüssigkeit beim Erkalten gesteht, leicht auch in Aether; von kochender verdünnter Schwefelsäure wird es gelöst und scheidet sich beim Erkalten daraus krystallinisch wieder ab; in concentrirter Essigsäure und ätzenden Alkalien unverändert löslich; soll mit Salpetersäure ebenfalls eine stickstoffhaltige Säure liefern.

Serolin, aus dem festen Rückstande des Blutserums durch kochenden Alkohol ausgezogen, ist nichts als ein Gemenge der bekannten Fette und Lipoide.

Man hat im Pflanzenreiche noch eine ziemliche Anzahl indifferenter, krystallisirbarer Stoffe gefunden, die wir hier nicht näher beschreiben, da ihr chemischer Charakter noch zu wenig erforscht ist; man kennt entweder ihre Zusammensetzung gar nicht, oder man hat wenigstens ihr Atomgewicht und ihre Zersetzungsproducte noch gar nicht studirt, so dass sie kein höheres chemisches Interesse darbieten; wir nennen von solchen Körpern nur das *Quercin*, *Apiin* ($C_{24}H_{14}O_{13}$), *Linin*, *Digitalin*, *Ononin*.

Zweite Gruppe: Flüchtige Oele.

Auch diese Gruppe von Stoffen bildet in wissenschaftlichem Sinne kein geschlossenes Ganze; mehrere Glieder derselben sind schon in ein rationelles System eingereiht und in dem Obigen näher betrachtet worden. Die Mehrzahl derselben, obgleich Gemenge chemisch verschiedener Stoffe, müssen wir vorläufig noch nach der alten mehr pharmakognostischen als chemischen Eintheilung zusammenstellen.

Die flüchtigen Oele sind vorzüglich im Pflanzenreiche weit verbreitet, einige finden sich auch im Thierreiche, ja es giebt sogar einige, die dem Mineralreiche angehören. In den Vegetabilien finden sie sich bald durch die ganze Pflanze verbreitet, bald nur in einzelnen Theilen derselben; in einer Pflanze kommen oft in verschiedenen Theilen verschiedene flüchtige Oele vor. Im Thierreiche bilden sie die noch wenig untersuchten Riechstoffe. Dem Mineralreiche entspringt das Steinöl, welches an mehrern Orten der Erdoberfläche hervorquillt.

Die meisten aetherischen Oele werden durch Destillation der ölhaltenden Pflanzensubstanzen mit Wasser gewonnen; man übergiesst zu dem Zwecke die frische, trockne oder eingesalzene Substanz mit dem acht- bis zehnfachen Gewichte Wasser und destillirt den grössten Theil desselben ab, oder man leitet Wasserdämpfe über die vorher mit Wasser macerirten Pflanzentheile.

Obgleich alle aetherischen Oele des Pflanzenreichs erst über 100° kochen, so verflüchtigen sie sich doch leicht in einer Atmosphaere von Wasserdampf; ist die Siedehitze des Wassers zur leichten Verflüchtigung des aetherischen Oels nicht ausreichend, so setzt man dem Wasser Kochsalz zu (Kochpunkt der concentrirten Kochsalzlösung ist = 109,7).

Das in der Vorlage gesammelte Wasser ist anfangs milchig, setzt aber nach einiger Zeit das aetherische Oel, je nach dessen specifischem Gewichte, auf seiner Oberfläche oder am Boden des Gefässes ab; das Wasser hält indessen einen Theil des Oels aufgelöst zurück.

Durch Reiben und Auspressen wird nur eine geringe Zahl aetherischer Oele bereitet.

Manche Blumen enthalten so wenig oder ein solches aetherisches Oel, dass es durch Destillation mit Wasser nicht gewonnen werden kann; man trägt dann die riechenden Substanzen in ein reines fettes Oel ein, oder schichtet sie mit in Oel getauchter Baumwolle zusammen und destillirt diese dann mit Wasser, wenn das Oel überhaupt isolirt dargestellt werden kann.

Frisch bereitet sind die meisten flüchtigen Oele gelblich gefärbt oder farblos, doch sind manche auch eigenthümlich gefärbt, gelb, braun, roth, grün, am seltensten blau; einige färben sich erst an der Luft allmählich; sie haben sämmtlich einen ausgezeichneten Geruch und einen aromatisch scharfen, brennenden Geschmack und machen die Haut rauh; die meisten sind leichter als Wasser, einige (namentlich die schwefelhaltigen) schwerer; durch Abkühlen werden die meisten in zwei Substanzen zerlegt, von denen die eine sich ausscheidet, *Stearopten*, die andere selbst in strenger Kälte noch flüssig bleibt, *Elaeopten;* jene Ausscheidung geschieht bei einigen über 0°, bei andern wenig unter 0°, bei den meisten bei — 25°; einige sind schon bei gewöhnlicher Temperatur fest, *Campher;* die aetherischen Oele sieden meist bei 150 bis 160°, einige auch erst bei noch höherer Temperatur; bei der Destillation gehen sie aber nur zum Theil unzersetzt über, ein grosser Theil des Oels wird durch Hitze immer zerlegt; die Dämpfe vieler Oele färben geröthetes Lakmus blau, ohne Ammoniak zu enthalten.

Ihrer Zusammensetzung nach lassen sich die flüchtigen Oele in *sauerstofffreie*, *sauerstoffhaltige* und *schwefelhaltige* eintheilen.

Die meisten sauerstofffreien Oele sind polymere Körper = $C_{10}H_8$; die bekanntesten darunter sind: *Terpenthinöl, Citronenöl, Apfelsinenöl, Wachholderbeeröl, Copaivabalsamöl, indifferentes Nelkenöl* und *indifferentes Baldrianöl;* mehrere derselben sind aber trotz der Isomerie als Gemenge zweier sauerstofffreier Oele erkannt worden; die meisten flüchtigen Oele sind sauerstoffhaltig, gerade unter diesen finden wir die meisten gemengt aus mehr als einem chemischen Stoffe; so ist ihnen ein sauerstofffreies Oel beigemischt; nur gering ist dagegen die Anzahl der schwefelhaltigen, nämlich *Meerrettigöl, Senföl, Knoblauchöl* und *Löffelkrautöl;* die Oele letzterer Art röthen die Haut und ziehen Blasen, sind aber in chemischer Hinsicht wenig oder zum Theil gar nicht verschieden, indem sie wesentlich aus dem S. 505 beschriebenen *Schwefelallyl* oder *Rhodanallyl* bestehen.

Unter dem Einflusse des Lichts verändern sich viele aetherische Oele, jedoch besonders bei Luftzutritt; sie nehmen meist eine dunklere Farbe an, werden dickflüssiger und verlieren viel von ihrem Geruche; sie absorbiren dabei Sauerstoff, entwickeln Kohlensäure und verwandeln sich in Essigsäure, Benzoësäure und Harz, welches bei den sauerstofffreien meist ein Oxyd des Oels und bei den sauerstoffhaltigen eine höhere Oxydationsstufe zu sein pflegt.

In Wasser lösen sich die flüchtigen Oele etwas auf und ertheilen demselben ihren specifischen Geruch; in wasserhaltigem Alkohol sind die sauerstofffreien Oele nicht löslich; je mehr sie aber Sauerstoff enthalten, desto auflöslicher scheinen sie darin zu sein; in absolutem Alkohol, Aether und fetten Oelen sind sie alle leicht auflöslich, sowie auch in concentrirter Essigsäure.

Sie nehmen Schwefel und Phosphor, vorzüglich beim Erwärmen in sich auf, scheiden diese Körper aber beim Erkalten zum Theil wieder ab; sie können ferner folgenden Körpern als Lösungsmittel dienen: Fetten, Harzen, Campher, einigen Farbstoffen und Pflanzenbasen.

Sie sind leicht entzündlich und verbrennen mit röthlicher russender Flamme; einige entzünden sich beim Mischen mit rauchender Salpetersäure oder mit concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure; durch verdünntere Salpetersäure werden sie in Oxalsäure und Benzoësäure verwandelt; durch concentrirte Schwefelsäure werden sie geschwärzt und zersetzt, durch Chlor und Brom ebenfalls zerlegt; Iod bewirkt in manchen aetherischen Oelen eine Verpuffung; mit Chlorwasserstoffgas vereinigen sich mehrere der sauerstofffreien Oele zu festen Massen in bestimmter Proportion. Zu Basen haben die flüchtigen Oele sehr geringe Verwandtschaft; Ammoniak-

gas wird meist von ihnen absorbirt; nur wenige können mit Aetznatron verbunden werden.

Sauerstofffreie Oele.

Steinöl.

Das Steinöl, *Naphtha*, *Petroleum*, findet sich an mehrern Orten der Erde (Persien und Ostindien), quillt daselbst theils von selbst hervor, theils gräbt man Brunnen, in denen es sich allmählich ansammelt; man kann es auch durch trockne Destillation mancher Steinkohlen erhalten; die persische Naphtha ist farblos, dünnflüssig, spec. Gewicht = 0,753, siedet bei 71°, färbt sich dunkel und siedet dann erst bei höherer Temperatur; das ostindische Steinöl enthält harzige Substanzen aufgelöst, ist von röthlichgelber Farbe, spec. Gew. = 0.753, siedet bei 71°, färbt sich dunkel und siedet dann erst bei höherer Temperatur; das gewöhnliche Steinöl enthält harzige Substanzen aufgelöst, ist von röthlichgelber Farbe, spec. Gew. = 0,836; bei wiederholter Rectification mit Wasser nimmt sein spec. Gew. ab, der Siedepunkt steigt dagegen; es ist dem ölbildenden Gase polymer.

Storaxöl.

Das flüchtige Oel des Storax wird durch Destillation des flüssigen Storax mit Wasser und kohlensaurem Natron erhalten; es entsteht aber auch als Kunstproduct durch trockne Destillation des zimmtsauren Kupferoxyds. Sein chemisches Verhalten ist oben unter *Cinnamol* S. 310 beschrieben.

Terpenthinöl.

Aus Einschnitten in den Stamm verschiedener Pinusarten fliesst eine graugelbliche zähe Flüssigkeit, der *Terpenthin*, aus, welcher ein Gemenge eines Harzes mit aetherischem Oel ist. Um letzteres daraus zu erhalten, wird der Terpenthin theils ohne Wasser, theils mit Wasser destillirt.

Frisch bereitet ist es farblos, dünnflüssig, spec. Gew. 0,86, kocht bei 157° und setzt bei — 27° eine krystallinische Masse ab; wegen seines steten Gehalts an Bernsteinsäure und Ameisensäure röthet es immer Lakmus. Durch Chlorwasserstoffgas wird das Terpenthinöl in zwei isomere Stoffe zerlegt.

Der eine, *Dadyl,* scheidet sich mit Salzsäure verbunden in Form einer krystallinischen Masse ab, $C_{20}H_{16} + HCl$; der andre bildet mit Salzsäure eine braune Flüssigkeit, salzsaures *Peucyl;* beide Stoffe trennt man von der Säure durch Destillation über Kalk. Das Dadyl ist eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, spec. Gew. 0,87, siedet bei 145°, das Peucyl ist farblos, dünnflüssig, spec. Gew. 0,86, siedet bei 134°.

Wird Terpenthinöl mit Salpetersäure gekocht, so bildet sich *Terpenthinsäure,* $C_{14}H_{10}O_7 + HO$; diese Säure bildet vierseitige, an den Enden schief abgestumpfte mikroskopische Prismen, welche ziemlich schwierig schmelzen und bei stärkerm Erhitzen sich zersetzen; wird nicht durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt und ihre Salze nicht durch salpetersaures Silberoxyd.

Eine Säure von gleicher Zusammensetzung wird erhalten, wenn man das Terpenthinöl mit doppeltchromsaurem Kali und Schwefelsäure behandelt.

Wird in bis auf 60° erwärmte Salpetersäure allmählich Terpenthinöl eingetragen und dann stark erhitzt, so bildet sich neben Oxalsäure und einer harzigen Masse *Terebinsäure,* $C_{14}H_9O_7 . HO$. Sie krystallisirt in geraden rechtwinkligen Prismen mit langer vierseitiger Zuspitzung oder in keilförmigen Oktaëdern, löst sich schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schmeckt scharf sauer, schmilzt bei 200° und zerlegt sich beim Sieden in Kohlensäure und *Pyroterebinsäure.* Die terebinsauren Salze sind ohne Ausnahme in Wasser löslich, nur Eisenoxydsalze geben damit einen Niederschlag.

Die *Pyroterebinsäure,* $C_{12}H_9O_3 . HO$, ist ein farbloses ölartiges, den Säuren der ersten Gruppen ganz ähnliches Liquidum.

Terpin, *Terpenthinölhydrat, Terpenthincampher,* $C_{20}H_{22}O_6$. Werden 8 Th. Terpenthinöl, 2 Th. Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. und 1 Th. Alkohol von 80% gemischt, und schüttelt man zu wiederholten Malen um, so scheiden sich im Verlaufe von 14 Tagen Krystallcrusten des Terpins ab; durch Thierkohle gereinigt erhält man es in farblosen, prismatischen Krystallen, welche bei 103 bis 105° schmelzen. Dieser Körper, auch *Terpenthinöltrihydrat* genannt, scheint sich hauptsächlich aus dem Dadyl des Terpenthinöls zu bilden; er kann aber auch aus dem Bergamottöl und Citronenöl erhalten werden.

Werden die Krystalle vorsichtig erhitzt oder im Vacuo getrocknet, so verlieren sie Wasser und schmelzen zu einer milchweissen Masse, die $= C_{20}H_{20}O_4$ zusammengesetzt ist. Diese Masse, *Bihydrat,* siedet bei 250° und ist unzersetzt flüchtig; spec. Gew. des Dampfes $= 6{,}01$. Wird das Trihydrat schnell über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so bildet sich das *Monohydrat,* $C_{12}H_{18}O_2$.

Destillirt man Bi- oder Trihydrat oder auch reines Terpenthinöl mit wasserfreier Phosphorsäure, so bilden sich zwei Kohlenwasserstoffe: Tereben, $C_{20}H_{16}$, eine Flüssigkeit von grosser Beweglichkeit und eigenthümlichem Geruche, und Colophen, $C_{40}H_{32}$, eine Flüssigkeit, die schwerer ist als die vorige, auch bei höherer Temperatur siedet und durch seinen Dichroismus (farblos und blau) ausgezeichnet ist. Mit Salzsäuregas giebt das wasserhaltige und wasserarme Terpin eine salzsaure Verbindung, $C_{10}H_9 . HCl$, welche bei + 44° schmilzt, mit Kalium bei niedriger Temperatur *künstliches Citronenöl,* bei höherer aber *Citren* liefert. Mit Iodwasserstoffsäure destillirt, bildet das Terpenthinölhydrat einen öligen Körper, der aber kein Iod enthält $= C_{20}H_{17}O$.

Citronenöl.

Dieses Oel wird durch Auspressen von Citronenschalen erhalten; mit Wasser umdestillirt, bildet es eine farblose Flüssigkeit, spec. Gew. $= 0{,}847$, siedet bei 167°, erstarrt noch nicht bei — 20°; liefert, in der Kälte mit

trocknem Chlorwasserstoff behandelt, ein krystallinisches Product, salzsaures *Citronyl*, $C_{10}H_8 + HCl$, und ein flüssiges, salzsaures *Citryl*.

Durch Kalk von der Salzsäure getrennt, bildet das Citronyl eine farblose Flüssigkeit, spec. Gew. 0,856, siedet bei 165°.

Bei längerm Aufbewahren in schlecht verschlossenen Gefässen setzt das Citronenöl eine stearoptenähnliche Masse ab, die durch Wasser ausziehbar ist.

Aehnliche Oele sind Pomeranzenschalen- und Pomeranzenblüthenöl.

Wachholderbeeröl.

Dasselbe wird durch Destillation zerquetschter Wachholderbeeren mit Salzwasser gewonnen, kann durch vorsichtig geleitete Destillation in ein flüchtigeres und ein weniger flüchtiges Oel getrennt werden. Das flüchtigere, farblose Oel kocht bei 155°, spec. Gew. = 0,839; es verharzt sehr schnell an der Luft, scheidet mit Salzwasser ein krystallinisches Hydrat aus und explodirt mit Iod. Das weniger flüchtige Oel ist immer gelblich gefärbt, spec. Gew. = 0,876, siedet bei 105°, verpufft nicht mit Iod.

In altem Terpenthinöl und Wachholderbeeröl kommt oft freie Säure vor, welche nichts anders als Ameisensäure ist.

Mit verdünnter Salpetersäure giebt dieses Oel gleich dem Terpenthinöl einen krystallisirten Körper, der aber eine andre Zusammensetzung als das Terpin hat, nämlich = C_5H_5O (also = $C_5H_4 + HO$) und durch Phosphorsäure wieder unverändertes Wachholderbeeröl giebt. Er krystallisirt in grossen farblosen Prismen, die sich in Schwefelsäure mit rother Farbe auflösen.

Ein ähnliches Oel ist das Sadebaumöl von *Jun. Sabina*, welche Pflanze unter allen am meisten aetherisches Oel enthält.

Oreoselinumöl.

Durch Destillation des frischen Krauts von *Athamantha Oreoselinum* wird ein sauerstofffreies dem Terpenthinöl isomeres Oel erhalten, von starkem, gewürzhaftem Geruch, spec. Gew. = 0,843; siedet bei + 163°; bildet mit Salzsäuregas keinen festen Körper, sondern nur eine flüssige Verbindung von der Zusammensetzung $C_{20}H_{16} + HCl$, die auch bei — 15° nichts Festes abscheidet und bei 190° siedet.

Fichtennadelöl.

Durch Destillation der Fichtennadeln mit Wasser wird ein dem Terpenthinöl isomeres Oel erhalten, welches angenehm gewürzhaft riecht, bei 12° ein spec. Gew. von 0,868 hat, das Licht stark bricht und Salzsäure absorbirt, ohne damit einen festen Körper zu bilden; es erhitzt sich damit und

wird braun. Ein ähnliches Oel ist das *Kienöl* und *Tannenzapfenöl* oder *Krummholzöl*.

Das Copaivabalsamöl von *Copaifera multijuga* (M), das Tolubalsamöl, Tolen von *Toluifera Balsamum*, das Pfefferöl von *Piper nigrum* (L), das Cubebenöl von *Piper Cubeba* (L) und Elemiöl von *Amyris elemifera* und *ceylanica*.

Oele, welche neben einem sauerstoffhaltigen Oele ein sauerstofffreies $= C_5H_4$ enthalten.

Gaultheriaöl.

Das Oel der *Gaultheria procumbens* (*Oil of Wintergreen*) wird auch durch Destillation der Rinde von *Betula lenta* gewonnen; es ist meist etwas grün gefärbt, rein aber farblos, von starkem, angenehmem Geruche, spec. Gew. = 1,18, siedet bei 200°. Dieses Oel ist ein Gemenge von dem oben (S. 462) beschriebenen salicylsauren Methyloxyd und einem sauerstofffreien Oele, dem *Gaultherylon*. Letzteres wird von dem ersterem getrennt durch Destillation mit kaustischem Kali, von welchem das salicylsaure Methyloxyd zersetzt wird. Das Gaultherylon, $C_{10}H_8$, ist farblos, dünnflüssig, von angenehmem, etwas pfefferartigem Geruche, siedet bei 160°, spec. Gew. des Gases = 4,92; mit Salpetersäure behandelt, giebt es einen harzartigen Körper. Es ist zu 1/10 im Oele der *Gaultheria procumbens*, nicht aber in dem der *Betula lenta* enthalten.

Kümmelöl.

Dieses Oel, aus *Carum Carvi* gewonnen, ist farblos, siedet bei + 205°, besteht aus einem sauerstoffhaltigen, *Carvol*, und einem sauerstofffreien Oele, *Carvin*.

Das Carvin $C_{10}H_8$, durch Destillation mit Kalihydrat erhalten, ist farblos, leicht flüssig, anisähnlich riechend, leichter als Wasser, siedet bei + 173°, verharzt sich an der Luft allmählich, bildet mit Salzsäure einen krystallinischen Körper. Carvol hat man nicht isolirt darstellen können.

Fenchelöl.

Dasselbe wird aus dem Saamen von *Anethum Foeniculum* gewonnen; es ist farblos, scheidet bei 10° ein dem des Anisöls identisches Stear-

opten aus (= $C_{20}H_{12}O_2$); das flüssige Oel besteht aus 2 Oelen, von denen eines sauerstofffrei und dem Terpenthinöl, das andere sauerstoffhaltig und dem Anisstearopten isomer ist.

Anisöl.

Dasselbe wird aus dem Saamen von *Pimpinella Anisum* gewonnen, ist meist gelblich, rein aber farblos, von dem bekannten süsslich gewürzhaften Geruche und Geschmacke; spec. Gew. = 0,979, scheidet meistens schon bei + 10° ein Stearopten aus, verharzt allmählich an der Luft.

Das Anisstearopten, $C_{20}H_{12}O_2$, welches auch im Fenchel und Sternanisöl gefunden wird, bildet perlmutterglänzende Blättchen, ist schwerer als Wasser, schmilzt bei + 18°, siedet bei 220°, bleibt im festen Zustande an der Luft unverändert und giebt mit Salpetersäure digerirt Anisylwasserstoff und Anissäure (vergl. oben S. 314); es absorbirt Salzsäure und bildet damit eine Flüssigkeit = $C_{20}H_{12}O_2 \cdot HCl$ zusammengesetzt.

Wird das Stearopten mit concentrirter Schwefelsäure, wasserfreier Phosphorsäure, Zinn- oder Antimonchlorid destillirt und dann mit Wasser versetzt, so fällt *Anisoïn*, $C_{20}H_{12}O_2$, in Flocken nieder; ein harzähnlicher, weisser, geruchloser Körper, der wenig über 100° schmilzt und sich bei etwas höherer Temperatur unzersetzt destilliren lässt, ist schwerer als Wasser, darin unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich und daraus in Nadeln krystallisirbar. Lässt man dagegen das Stearopten auf erwärmtes Zinnchlorid fallen, so sublimirt sich ein dem Stearopten wiederum isomerer Körper in feinen Nadeln, die über 100° schmelzen und beim Erkalten krystallinisch erstarren, und ein flüssiger, ebenfalls jenem isomerer Körper, der sich in concentrirter Schwefelsäure mit carminrother Farbe auflöst.

Schwefelsäure bildet mit dem Stearopten eine gepaarte Säure, *Sulphanisolsäure*, welche mit Baryt ein amorphes, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Salz liefert und mit Eisenoxydsalzen eine dunkelviolette, tintenähnliche Färbung giebt.

Dragonöl.

Dieses Oel, aus frischen Blättern von *Artemisia Dracunculus* gewonnen, ist ein Gemenge von drei verschiedenen Oelen, von denen das flüchtigste und das am wenigsten flüchtige nicht näher untersucht sind.

Der sauerstoffhaltige Theil dieses Oels ist dem Anisstearopten und Cuminol (s. oben S. 313) polymer = $C_{10}H_6O$ oder $C_{20}H_{12}O_2$; es bildet ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum von 0,945 spec. Gew., spec. Gew. des Gases = 5,33; siedet bei 206°, erstarrt noch nicht bei 0°. So verschieden dieses Oel und das Anisstearopten ihrem Geruche und den meisten andern physischen Eigenschaften nach sind, so geben sie doch vollkommen dieselben Zersetzungsproducte; denn mit Salpetersäure bildet das Dragonöl dieselbe Säure und mit Schwefelsäure, Zinnchlorid u. s. w. vollkommen denselben Stoff wie das Anisstearopten. Das letztere eben sowohl als das Dragonöl geben mit einer Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. eine gepaarte Salpetersäure, nämlich *Dragon-* oder *Anissalpetersäure*, $C_{16}H_6O_4 \cdot NO_5 \cdot HO$ oder $C_{16}(H_6 \cdot NO_4)O_5 \cdot HO$, welche in Wasser unlösliche Flocken bildet. So hat man auch Chlor- und Bromdragon- oder anissäure dargestellt $C_{16}(H_6Cl)O_5 \cdot HO$ und $C_{16}(H_6Br)O_5 \cdot HO$.

Rautenöl.

Das Oel von *Ruta graveolens* enthält nur wenig von einem sauerstofffreien aetherischen Oele; es besteht hauptsächlich aus Caprinsäurealdehyd, $C_{20}H_{20}O_2$ (vergl. S. 283).

Nelkenöl.

Dieses Oel wird aus den Blüthenknospen von *Caryophyllus aromaticus* gewonnen; es ist farblos, wird allmählich gelbbraun, spec. Gew. = 1,066, erstarrt noch nicht bei 0°, wird durch Chlor grün und braun gefärbt, durch Schwefelsäure roth, durch Salpetersäure in Oxalsäure verwandelt, röthet Lakmus.

Das Gewürznelkenöl besteht nämlich aus einem indifferenten und einem elektronegativen Oele; das von letzterm durch Basen getrennte indifferente Oel ist farblos; siedet bei 142°, verbindet sich mit Salzsäure, enthält keinen Sauerstoff = $C_{10}H_8$. Das elektronegative Oel, Nelkensäure, $C_{20}H_{12}O_4 . HO$, welches, nachdem das flüchtigere Oel abdestillirt worden ist, von seiner Base durch Schwefelsäure getrennt wird, ist farblos, spec. Gew. = 1,079, siedet bei 243°, röthet Lakmus.

Caryophyllin, $C_{10}H_8O$, zieht man Nelken mit Aether aus und schüttelt die Lösung mit Wasser, so setzt es sich in nadelförmigen Krystallen ab, welche geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser und wenig löslich in Alkohol sind; mit Schwefelsäure giebt es carminrothe Lösung.

Wenn Nelkenöl mit Wasser abdestillirt wird, so setzt sich aus diesem eine in weissen Blättchen krystallisirende Substanz ab, *Eugenin*, $C_{20}H_{12}O_4$.

Petersilienöl.

Dieses Oel, aus *Apium Petroselinum L.*, ist blassgelb und besteht aus 2 Oelen, von denen das flüssige in Wasser sich auf der Oberfläche abscheidet, während das Stearopten darin untersinkt. Das Elaeopten siedet bei 160° und ist isomer dem Terpenthinöl; das Stearopten, $C_{12}H_8O_3$, schmilzt schmilzt bei 30° und bleibt dann bis unter den Gefrierpunkt flüssig.

Kreutzkümmelöl.

Dieses Oel, gewonnen aus *Cuminum Cyminum*, ist von gelblicher Farbe, starkem unangenehmem Geruch, reagirt schwach sauer, fängt bei + 170° an zu sieden, der Siedepunkt steigt bald bis + 230°.

Dieses Oel besteht aus einem flüchtigern sauerstofffreien und einem weniger flüchtigen sauerstoffhaltigen Oel. Das letztere, Cuminol, ist bereits oben S. 313 unter der *Cuminsäure* beschrieben worden. Das sauerstofffreie Oel, Cymin, *Cymol, Camphogen*, $C_{20}H_{14}$, oder *Cymilwasserstoff*,

$C_{20}H_{13}H$, wird erhalten entweder aus dem Kreutzkümmelöl, indem hiervon 2/3 abdestillirt und dann das Destillat mit Kali (indem Cuminol sich in cuminsaures Kali verwandelt) rectificirt wird, oder aus Campher durch Behandlung desselben mit wasserfreier Phosphorsäure; es ist farblos, von angenehmen Citronengeruch, siedet bei + 170⁰, spec. Gew. bei 16⁰ = 0.857; beim Erhitzen mit Aetzbaryt liefert es das S. 313 beschriebene *Toluol*; giebt mit Salpetersäure eine eigenthümliche Säure, *Nitrotoluylsäure* = $C_{16}(H_6.NO_4)O_3.HO$, welche in gelben, rhombischen Prismen krystallisirt, und die S. 313 beschriebene Toluylsäure, mit Schwefelsäure *Cymidschwefelsäure*, $C_{20}H_{10}.SO_2 + SO_3.HO$.

Rosenöl.

Dieses Oel wird sowohl durch Maceriren der Blumenblätter von *Rosa centifolia* und *sempervirens* mit Oel, als durch Destillation derselben mit Wasser gewonnen; es ist farblos, leichter als Wasser; erstarrt bei niedern Wärmegraden und schmilzt erst bei 30⁰ wieder, röthet Lakmus nicht, spec. Gew. = 0,832; 1000 Th. Alkohol lösen bei 22⁰ nur 33 Th. dieses Oels auf, 1000 Th. Wasser nur 0,125 Th. Es besteht aus einem sauerstoffhaltigen Elaeopten und einem sauerstofffreien Stearopten.

Das *Elaeopten* ist noch nicht genauer untersucht; es hat den eigenthümlichen Rosengeruch.

Das *Rosenstearopten* ist krystallinisch, schmilzt bei 35⁰, siedet über 280⁰, riecht nicht, enthält keinen Sauerstoff, ist ein dem ölbildenden Gas polymerer Körper.

Cedernöl.

Das rohe Oel des virginischen Cedernholzes ist eine röthlichweisse, krystallinische Masse; von Wasser befreit, kocht es bei + 275⁰; das Destillat dieses Oels besteht aus einem Gemenge eines festen krystallinischen und eines öligen Theils.

Das *Cedernstearopten*, $C_{32}H_{26}O_3$, durch Umkrystallisiren in Alkohol gereinigt, ist glänzend weiss, von aromatischem Geruch und Geschmack, schmilzt bei + 174⁰, siedet bei 282⁰ und liefert mit wasserfreier Phosphorsäure behandelt das *Cedren*, $C_{32}H_{24}$, welches schwach gelblich ist, eigenthümlich aromatisch riecht, pfefferartig schmeckt, bei 14⁰ spec. Gew. = 0,984, siedet bei 248⁰, spec. Gew. des Gases = 7,9.

Cedernelaeopten, isomer dem Cedren, riecht angenehmer als das Cedren, spec. Gew. bei 14⁰ = 0,98, siedet bei 266⁰.

Hopfenöl.

Das für sich destillirte Oel ist von halbbräunlichgelber Farbe, von starkem, nicht betäubendem Geruche, brennendem, schwach bitterm Geschmacke, spec. Gew. = 0,908 bei + 16⁰; Lakmuspapier damit befeuchtet,

röthet sich allmählich an der Luft; in Wasser löst es sich sehr wenig; es wirkt nicht narkotisch, ist schwefelfrei.

Das Hopfenöl ist ebenfalls ein Gemenge mehrerer Oele; ein Aldehyd ist nicht darin enthalten. Bei der Behandlung mit Kali destillirt neben Wasserstoffentwicklung und Bildung von Caprylsäure und Pelargonsäure ein sauerstofffreies Oel, C_5H_4, über, siedet bei 175 bis 180°. Während der Destillation des rohen Oels geht bei 210° ein anderes Oel über = $C_{20}H_{18}O_2$.

Sauerstoffhaltige Oele.

Bittermandelöl.

Dieses Oel wird durch Destillation der bittern Mandeln, der Kirschlorbeer- und Faulbaumblätter mit Wasser gewonnen. Es ist gelblich, schwerer als Wasser, von dem bekannten Geruche; es ist in den Pflanzen nicht praeformirt enthalten, sondern entsteht bei der Destillation aus dem Amygdalin (s. S. 576); der Hauptbestandtheil ist der S. 304 beschriebene Benzoylwasserstoff, es enthält aber noch viel Blausäure, etwas Benzoësäure und Ameisensäure.

Spiraeaöl.

Auch dieses Oel scheint nicht praeformirt in den Blüthen von *Spiraea ulmaria* vorzukommen, sondern sich erst durch Destillation zu bilden. Es enthält ausser dem S. 307 beschriebenen Salicylwasserstoff ein in perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirendes Stearopten und ein andres nicht genauer untersuchtes Elaeopten.

Kleienöl und Algenöl.

Das Kleienöl, auch *Furfurol* genannt, ist ein Kunstproduct, wird durch Destillation der Kleie, ausgepressten Leinsaamens, Schalen der Cocosnüsse, Mahagonyholz u. dgl. mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Das rectificirte *Furfurol*, $C_{10}H_4O_4$, ist eine klare, fast farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft allmählich bräunt, von durchdringendem cassiaähnlichen Geruche, von 1,1636 spec. Gew. bei 13,5°, siedet bei 166°, spec. Gew. des Gases 3,349, es färbt die Haut gelb (diese Farbe geht auf Zusatz einiger Tropfen Anilin langsam in die rosenrothe über); bei 13° in 11 Th. Wasser löslich, auch in Alkohol, am besten in Aether löslich. Von Salpetersäure wird es unter heftiger Entwicklung von salpetriger Säure in Oxalsäure verwandelt.

Furfurolamid, $C_{15}H_6NO_3$, entsteht, wenn Ammoniak mit Furfurol digerirt wird, unter Verlust von Wasser ($1\frac{1}{2}\ C_{10}H_4O_4 + H_3N - 3\ HO = C_{15}H_6NO_3$); eine farblose, voluminöse Masse, die aus Alkohol krystallisirbar ist in Nadeln, in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether; durch Säuren oder durch Kochen mit Wasser wird es in Ammoniak und Furfurol wieder zerlegt; Alkalien verwandeln es in das S. 435 beschriebene basische *Furfurin*. Durch Schwefelwasserstoff hat man daraus eine krystallinische Substanz, *Thiofurfurol*, $C_{10}H_4S_2O_2$, dargestellt.

Metafurfurol bildet sich neben dem Furfurol, besonders wenn letzteres aus Kleie dargestellt wird, ist weniger flüchtig als Furfurol, und bleibt daher beim Abdestilliren des letztern grösstentheils in der Retorte zurück; dieses Oel ist weniger in Wasser und Ammoniak löslich als Furfurol, bildet mit Ammoniak keine Amidverbindung, giebt mit Säuren eine tiefpurpurrothe Masse und wird durch Salpetersäure in eine krystallinische Säure verwandelt.

Das **Algenöl** wird auf ähnliche Weise wie das Kleienöl aus Kleie, aus verschiedenen Fucusarten gewonnen; es besteht aus Aceton und *Fucusol*, $C_{15}H_6O_6$, und etwas Metafurfurol. Das rectificirte Fucusol ist frisch farblos, wird aber am Lichte bald gelb und braun, spec. Gew. bei 13,5° = 1,150, siedet bei 171,5°, löst sich bei 13° in 14 Th. Wasser; mit Salzsäure gemischt färbt es sich grün, mit kaustischem Kali dunkelroth. Mit Ammoniak bildet es das dem Furfurolamid isomere und in seinen physikalischen Eigenschaften sehr ähnliche *Fucusamid*, $C_{15}C_6NO_3$; dieses bildet mit Schwefelwasserstoff *Thiofucusol*, $C_{10}H_4S_2O_2$; das Fucusamid verwandelt sich durch Kochen mit Kalilauge in das dem Furfurin isomere *Fucusin*, $C_{30}H_{12}N_2O_6$.

Zimmtöl.

Dieses Oel wird sowohl aus *Persea Cinnamomum* als aus *Persea Cassia* gewonnen; es ist frisch hellgelb, bräunt sich aber an der Luft, bricht das Licht sehr stark, spec. Gew. 1,03 — 1,09; es verharzt sich leicht und enthält daher ausser dem S. 309 beschriebenen Cinnamylwasserstoff, Zimmtsäure und zwei Harze.

Corianderöl.

Aus den Früchten von *Coriandrum sativum* durch Destillation mit Wasser gewonnen, ist blassgelblich, von stark aromatischem Geruche und brennendem Geschmacke, spec. Gew. bei 14° = 0,871, Siedepunkt bei 150°. Das gereinigte Oel, $C_{10}H_9O$, giebt, mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, ein sauerstofffreies Oel, $C_{10}H_8$, von widerlichem Geruche und gelblicher Farbe.

Ingweröl.

Aus der Wurzel von *Zingiber officinale* durch Destillation mit Wasser erhalten, ist gelblich gefärbt, von stark aromatischem Geruche und brennendem Geschmacke, spec. Gew. = 0,893, siedet bei 246°. Das gereinigte Oel besteht aus $C_{80}H_{69}O_5$; mit wasserfreier Phosphorsäure behandelt liefert es ein sauerstofffreies, gelbliches Oel = $C_{20}H_{16}$, welches mit wasserfreier Salzsäure sich verbinden lässt.

Lavendelöl.

Dieses Oel, aus *Lavandula Spica L.* gewonnen, ist blassgelb, dünnflüssig, röthet Lakmus, enthält ein dem Campher isomeres Stearopten = $C_{10}H_8O$, siedet, wenn es rectificirt ist, bei 186°, verpufft mit Iod.

Cajeputöl.

Dieses Oel, dessen Zusammensetzung = $C_{10}H_9O$, wird durch Destillation der Blätter von *Melaleuca Leucadendron L.* mit Wasser gewonnen; es ist ein grünes, dünnflüssiges Oel, welches durch wiederholte Destillation farblos erhalten werden kann, kocht bei 175°, spec. Gew. bei 25° = 0,9274.

Bergamottöl.

Dieses Oel wird durch Auspressen der zerriebenen äussern, gelben Schale der Früchte von *Citrus Bergamia* gewonnen, ist blassgelb, dünnflüssig, spec. Gew. = 0,888, erstarrt unter 0°, ist sauer, wegen eines Essigsäuregehalts, besteht aus zwei verschiedenen Oelen und setzt allmählich an der Luft ein Stearopten ab.

Das sauerstoffhaltige Elaeopten des Bergamottöls, $C_{15}H_{13}O$, hat ein spec. Gew. = 0,856, siedet bei 183° und hat den Geruch des rohen Oels. Das andre, flüchtigere Elaeopten scheint sauerstofffrei zu sein.

Bergamottölstearopten, *Bergapten, Hesperidin*, C_3HO, krystallisirt in feinen, kurzen Prismen, ist ohne Geruch und Geschmack, schmilzt bei 206,5°; von Schwefelsäure wird es roth gefärbt, von Salpetersäure ohne Bildung von Oxalsäure zersetzt.

Chamillenöl.

Dieses Oel, aus den Blumen von *Matricaria Chamomilla L.* gewonnen, ist dunkelblau, dickflüssig, zähe, schmeckt bitterlich gewürzhaft, spec.

Gew. = 0,924, wird an der Luft braun und noch zäher, Iod fulminirt nicht damit. Die blaue Farbe gehört dem Oele an, sein Gas ist aber farblos; es enthält kein Stearopten.

Pfeffermünzöl.

Dieses Oel, aus *Mentha Piperita L.* gewonnen, ist fast wasserhell, wird jedoch an der Luft gelblich und bräunlich, ist sehr dünnflüssig, röthet Lakmus nicht, fulminirt nicht mit Iod, spec. Gew. 0,902 bis 0,91; setzt nur schwierig Stearopten ab.

Das Elaeopten des Pfeffermünzöls ist sauerstoffhaltig, dünnflüssig, spec. Gew. = 0,899, siedet bei 190⁰.

Das Stearopten, $C_{20}H_{20}O_2$, krystallisirt in langen vierseitigen Prismen, hat den Geruch des Oels, schmilzt bei 34⁰, siedet bei 213⁰, spec. Gew. des Gases = 5,455. Durch Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure wird es in *Menthon* verwandelt.

Menthon, $C_{20}H_{18}$, ist sehr beweglich, klar, farblos, von angenehmem Geruch und erfrischendem Geschmack, spec. Gew. = 0,851, siedet bei 163⁰, spec. Gew. des Gases = 4,835. Es entsteht auch durch Behandlung des Stearoptens mit concentrirter Schwefelsäure. Aus dem Stearopten und Phosphorchlorid bildet sich Chlormenthon, $C_{20}H_{17}Cl$, ein gelber ölartiger Körper.

Unvermengte Stearoptene.

Campher. $C_{10}H_8O$.

Dieser Körper findet sich in dem aetherischen Oele mehrerer Pflanzen, namentlich in denen der Labiaten, wo er deren Stearopten constituirt; gewonnen wird er aber als *japanischer Campher* aus dem Holze von *Persea Camphora;* künstlich soll er auch erzeugt werden können, z. B. durch Behandlung von Bernstein mit Salpetersäure.

Man gewinnt den Campher aus dem Holze jenes Baumes durch Destillation mit Wasser in eisernen oder kupfernen Gefässen; der Campher setzt sich an dem im Helme befindlichen Reisstroh fest; dieser *rohe Campher* wird *raffinirt*, indem man ihn in niedrigen gläsernen Kolben mit etwas Kalk versetzt und von Neuem sublimirt.

Weisse, feste, durchscheinende Masse von körnigem Gefüge, in Oktaëdern krystallisirbar, sehr zähe, nur nach dem Benetzen mit Weingeist pulverisirbar, von erwärmend bitterlichem Geschmacke, spec. Gew. = 0,985 bis 0,996, unter 0⁰ wird der Campher schwerer als Wasser und sinkt daher darin unter, schmilzt bei 175⁰, kocht bei 204⁰ und verflüchtigt sich ohne

Zersetzung; spec. Gew. des Gases = 5,317; er löst sich in kochendem Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, Schwefelkohlenstoff und Essigsäure, absorbirt Salzsäuregas und zerfliesst, verbindet sich mit Schwefel, Phosphor und Iod; von concentrirten Mineralsäuren wird er ohne Zersetzung aufgelöst, durch Wasser wieder daraus niedergeschlagen; ätzende Alkalien lösen ihn nicht auf.

Wird der Campher mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, so bildet sich das mit dem Cymol identische *Camphogen* (s. S. 596); durch Leiten von Campherdampf über ein erhitztes Gemenge von Kali und Kalk bildet sich *Campholsäure* (s. S. 296); durch Kochen mit Salpetersäure bildet sich *Camphersäure;* durch Behandlung mit Phosphorchlorid können aus dem Campher verschiedene Körper dargestellt werden, in denen 1 bis 6 Aeq. Wasserstoff durch 1 bis 6 Aeq. Chlor vertreten sind. Durch Behandlung mit Iod lassen sich aus dem Campher ebenfalls verschiedene Zersetzungsproducte erzielen, die man *Camphin*, $C_{18}H_{16}$, Camphilen, Campherkreosot und Camphoresin genannt hat.

Campheröl, $C_{20}H_{16}O$, wird neben dem japanischen Campher aus *Persea Camphora* gewonnen. Nach mehrmaliger Rectification ist das Oel wasserhell, dünnflüssig, stark lichtbrechend, Geruch zwischen Campher und Cajeputöl, spec. Gew. = 0,910, siedet bei 100°, absorbirt an der Luft Sauerstoff, wird bei der Destillation zum Theil in krystallisirten Campher verwandelt; mit Salzsäure geht es eine Verbindung ein, löst Phosphor, Iod und Schwefel auf.

Borneocampher. $C_{10}H_9O$.

Dieser wird aus *Dryobalanops Camphora* erhalten, kleine, weisse, durchsichtige Krystalle, sechsseitiges Prisma mit rhombischer Basis, Geschmack ähnlich dem Pfeffer und gewöhnlichen Campher, schwerer als Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, schmilzt bei 198°, siedet bei 212°, liefert mit wasserfreier Phosphorsäure einen dem Terpenthinöl isomeren Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_8$.

Asaron. $C_{20}H_{13}O_5$.

Dieses Stearopten, gewöhnlich *Asarin* genannt, wird aus der Wurzel von *Asarum europaeum* durch Destillation mit Wasser erhalten. Es krystallisirt in dem klinorhombischen System angehörigen Krystallen, riecht und schmeckt aromatisch campherartig, spec. Gew. = 0,95, schmilzt bei 40° und erstarrt dann erst wieder bei 27°, siedet gegen 300° und zersetzt sich dabei, indem es einen zu Husten reizenden Dampf entwickelt. In

Wasser wenig löslich, leicht in Alkohol, und wird aus letzterem durch Wasser krystallinisch gefällt, mit Salpetersäure gekocht liefert es Oxalsäure. Wird das Asaron in absolutem Alkohol gelöst und 10 Minuten lang gekocht, so wird es braungelb und roth und wird dadurch in eine amorphe Modification umgewandelt; dasselbe geschieht, wenn es längere Zeit auf 120⁰ erhalten wird. Chlor bildet Salzsäure und die Verbindung: $C_{20}H_{11}Cl_2O_5$.

Das Hellon aus *Inula Helenium* ist ein ähnliches, campherartiges Stearopten, und so finden sich im Pflanzenreiche noch viele nicht oder wenig von Elaeopten begleitete Stearoptene.

Cantharidin. $C_{10}H_6O_4$.

Dieser Körper, dem die spanischen Fliegen ihre blasenziehende Eigenschaft verdanken, findet sich nicht blos in jenen, sondern auch in mehrern andern Lytta- oder Meloëarten. Das wässrige Extract der spanischen Fliegen wird mit Alkohol ausgezogen und aus dem Rückstande dieser Lösung das Cantharidin durch Aether extrahirt. Am einfachsten bereitet man sich diesen Stoff, wenn man Cantharidenpulver mit Chloroform extrahirt; die Flüssigkeit setzt beim Verdunsten den Körper rein krystallisirt ab. Es krystallisirt in glimmerartigen Blättchen, ist nur in Verbindung mit der ihm hartnäckig anhängenden Materie in Wasser löslich, leicht in heissem Alkohol und daraus beim Erkalten krystallisirend; in Aether und fetten Oelen leicht löslich, schmilzt beim Erhitzen und lässt sich unzersetzt verflüchtigen.

Es giebt eine sehr grosse Menge aetherischer Oele, die jedoch meistentheils so wenig genau untersucht sind, dass sie hier keine Erwähnung verdienen.

Dritte Gruppe: Harze.

Die Harze, *Resinae*, gehören grösstentheils dem Pflanzenreiche an; doch finden sich auch einige in animalischen Körpern; die fossil gefundenen Harze haben ihren Ursprung wahrscheinlich in der Zersetzung untergegangener Pflanzen.

Sie fliessen zum Theil freiwillig aus der Rinde der Bäume, theils durch künstlich gemachte Einschnitte hervor, meist verbunden mit aetherischem Oele, das aber oft an der Luft sich noch in Harz verwandelt; aus vielen Pflanzen erhält man sie durch Ausziehen mit Alkohol; aus den alkoholischen Lösungen scheidet man sie durch Zusatz von Wasser aus, trocknet und schmilzt sie.

Die verschiedenen Harze haben folgende Eigenschaften mit einander gemein: sie sind fest, meist amorph, nur selten krystallisirbar, meist spröd, wenigstens in der Kälte pulverisirbar, spec. Gew. zwischen 0,93 und 1,20, leiten Elektricität nicht, werden durch Reiben stark negativ elektrisch, sind farblos, gelb, braun, grün, etwas durchscheinend, in reinem Zustande ohne Geruch und Geschmack; oft enthalten sie noch viel aetherisches Oel und bilden dann zähe, dicke Flüssigkeiten oder weiche, honigähnliche Massen, *Balsame* oder *Weichharze*. Die reinen Harze schmelzen bei mässiger Wärme, werden aber bei höherer Temperatur zersetzt, indem sie Kohlensäure, brennbare, saure Dämpfe und ein Wenig glänzende Kohle liefern. An der Luft entzünden sie sich und verbrennen mit heller, russender Flamme In Wasser sind sie unlöslich, obgleich einige von ihnen damit Hydrate bilden können; leicht lösen sie sich auf in Alkohol, flüchtigen Oelen und in Schwefelkohlenstoff; nur einige sind in Aether löslich. Die Auflösungen der meisten Harze in Alkohol röthen Lakmus; durch Zusatz von Wasser werden diese Lösungen milchig trübe; der weiche, knetbare Niederschlag wird nach dem Trocknen hart.

Leicht lassen sich die Harze mit Schwefel, Phosphor und Fetten zusammenschmelzen; durch concentrirte Mineralsäuren werden sie in der Kälte aufgelöst, in der Wärme aber zersetzt.

Die meisten Harze verbinden sich, ohne, wie die Fette, eine Zersetzung zu erleiden, mit Alkalien und bilden mit ihnen in Wasser lösliche Salze, von denen sie auf andre Basen durch Wahlverwandtschaft übergetragen werden können; die harzsauren Erden und Metalloxyde sind in Wasser unlöslich, aber grossentheils löslich in Alkohol und flüchtigen Oelen.

Sowie die Fette und die aetherischen Oele meist aus mehrern, einander ähnlichen Substanzen bestehen, so auch die Harze, wie sie zunächst aus dem Pflanzenreiche erhalten werden. Diese Harze unterscheiden sich meist durch den Grad ihrer Acidität; ja es giebt deren auch, die völlig indifferent sind.

Unverdorben hat die Harze nach ihrer verschiedenen Neigung, sich mit Basen zu verbinden, in 4 Classen eingetheilt:

a) *stark elektronegative* Harze, d. h. solche, welche, in Ammoniak gelöst, selbst beim Abdampfen nicht alles Ammoniak verlieren;

b) *mässig elektronegative*, die in Ammoniak sich zwar auflösen, jedoch beim Eindampfen dasselbe wieder abgeben und noch im Stande sind, die Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien auszutreiben;

c) *schwach elektronegative*, die sich weder in Ammoniak, noch in einer kochenden Lösung von kohlensaurem Natron auflösen, wohl aber in fixen, ätzenden Alkalien; ihre alkoholischen Lösungen röthen nur beim Erwärmen Lakmus;

d) *indifferente* Harze, d. h. solche, die sich nicht mit Alkalien verbinden und ohne alle Reaction auf Lakmus sind.

Alle Harze bestehen aus viel Kohlenstoff und Wasserstoff und nur wenig Sauerstoff, nie enthalten sie Stickstoff oder andre Elemente.

Flüssige Harze. Balsame.

Terpenthin.

Dieser Körper ist ein Gemenge von Fichtenharz und Terpenthinöl; er kommt von verschiedenen Species der Geschlechter *Pinus* und *Pistacea;* es ist eine graugelbliche, zähe, halbdurchscheinende Masse.

Weisses Fichtenharz, *Galipot,* ist das an Fichten und Tannen aus dem ausgeflossenen Terpenthin entstandene Harz. Das Harz, welches bei der Destillation des Terpenthins mit Wasser zurückbleibt, nennt man *Colophonium.* Ueber die chemische Constitution desselben siehe unter den harten Harzen „*Fichtenharz.*"

Copaivabalsam.

Dieser Balsam kommt von mehrern Arten des Geschlechts *Copaifera*, ist blassgelb, ziemlich flüssig, löst grosse Mengen Talkerde auf und wird von Aetzammoniak aufgelöst, woraus sich allmählich Krystalle ohne Ammoniak absetzen.

Er enthält ein sauerstofffreies, mit Salzsäure verbindbares, flüchtiges Oel, ein gelbes, in achtseitigen Prismen krystallisirendes Harz von mässig elektronegativen Eigenschaften und ein gelblichbraunes, salbenartiges, indifferentes Harz. Das saure Copaivaharz ist die S. 315 beschriebene Copaivasäure.

Meccabalsam.

Dieser Balsam, auch *Opobalsamum* genannt, kommt von *Amyris gileadensis*, ist frisch weisslich trüb, wird später durchsichtig, gelb und mehr consistent; in Alkohol nicht vollständig löslich.

Er enthält ein flüchtiges Oel, ein hartes, schwach elektronegatives und ein weiches, braunes, indifferentes Harz.

Perubalsam.

Der peruvianische Balsam kommt von *Myroxylon peruiferum* und bildet eine dunkel rothbraune, ölartige Flüssigkeit, welche an der Luft sich nicht verdickt und erhärtet.

Dieser Balsam enthält ein aus 2 Stoffen bestehendes Harz, Zimmtsäure und einen öligen Körper, *Cinnameïn* genannt.

Das *Cinnameïn*, $C_{16}H_7O_2$, bleibt bei der Fällung der alkoholischen Perubalsamlösung durch spirituöse Kalilösung aufgelöst; aus der filtrirten alkoholischen Flüssigkeit wird es durch Wasser gefällt; es ist flüssig, fast geruchlos, schmeckt scharf, schwerer als Wasser, zersetzt sich theilweise beim Erhitzen, unlöslich in Wasser, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse löslich, entzündlich, durch Schwefelsäure wird es in einen harzartigen Körper verwandelt; mit Salpetersäure sowie mit Bleihyperoxyd behandelt bildet es viel Bittermandelöl. Wird Cinnameïn in der Kälte mit Kalihydrat behandelt, so bildet sich eine feste, seifenartige Masse, welche aus *zimmtsaurem* und *myroxylinsaurem Kali*, *zimmtsaurem Aethyloxyd* und *Peruvin* besteht. Das *Peruvin*, $C_{18}H_{13}O_2$, ist ölartig, destillirbar, in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich.

Aus der Lösung des Cinnameïns in Alkohol schiesst beim Abkühlen unter 0° das Metacinnameïn an, welches zur Zimmtsäure sich wie Bittermandelöl zur Benzoësäure verhält, $= C_{18}H_8O_2$; es ist leicht schmelzbar, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, neutral.

Tolubalsam.

Dieser kommt von *Toluifera Balsamum*, ist anfangs dünnflüssig, hellgelb, nach Citronen und Jasmin riechend, färbt sich allmählich rothgelb, wird dickflüssig und erhärtet endlich zu einer pulverisirbaren Masse. Er enthält eine grosse Menge flüchtiges Oel, *Tolen*, (s. oben S. 594), zwei verschiedne Harze und Zimmtsäure.

Das *a* Harz, $C_{36}H_{19}O_8$, ist amorph, braun, spröde, durchscheinend, glänzend, schmilzt bei 60°, wird durch Schwefelsäure purpurroth gefärbt, in Alkohol und Aether löslich, giebt bei der trocknen Destillation Benzoën und Benzoësäure; in Kalilauge gelöst verwandelt es sich an der Luft sehr bald in

das *b* Harz, $C_{18}H_{10}O_5$, und Zimmtsäure (nach der Gleichung: $C_{36}H_{19}O_8 + 2O = C_{18}H_{10}O_5 + C_{18}H_8O_4 + HO$). Dasselbe ist gelbbraun, amorph, schmilzt erst über 100°, löst sich wenig in Alkohol und Aether, in Schwefelsäure mit violettrother Farbe löslich.

Storaxbalsam.

Derselbe kommt theils von *Liquidambar styraciflua*, theils von *Altingia excelsa;* der aus jenem Baume gewonnene ist rothbraun, dicklich, trocknet nie, enthält Harze, Zimmtsäure und das oben (S. 309) beschriebene flüchtige Oel, *Styrol*.

Löst man das von Styrol und Zimmtsäure gereinigte Harz in Alkohol und lässt die filtrirte Flüssigkeit stehen, so setzt sich *Styracin*, $C_{36}H_{16}O_4$, in krystallinischen Körnern ab; farblos, geruch- und geschmacklos, schmilzt bei + 50°, in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich. Durch heisse, concentrirte Kalilösung zerfällt es in Zimmtsäure und Styron ($C_{18}H_{10}O_2$) unter Aufnahme von 2 At. Wasser ($C_{36}H_{16}O_4 + 2\ HO = C_{18}H_7O_3 . HO + C_{18}H_{10}O_2$).

Das Styron, *Styryloxyd*, bildet dünne, seidenglänzende Nadeln, riecht sehr angenehm nach Hyacinthen, schmilzt bei 33°, unzersetzt sublimirbar bei 250°, in Wasser, Alkohol und Aether löslich; mit Braunstein und Schwefelsäure behandelt liefert es flüchtiges Bittermandelöl, mit Kalilauge und Bleihyperoxyd erhitzt bildet es Zimmtsäure und Bittermandelöl, mit Salpetersäure Bittermandelöl und Benzoësäure, mit Chromsäure Zimmtsäure. Mit Schwefelsäure bildet das Styron eine gepaarte Schwefelsäure und verhält sich also auch in dieser Hinsicht wie eine Halidbase, welche zur Zimmtsäure in demselben Verhältnisse steht, wie Alkohol zur Essigsäure, denn $C_{18}H_{10}O_2 + 4\ O = 2\ HO + C_{18}H_7O_3 . HO$.

Harte Harze.

Fichtenharz.

Dieses in den meisten Species von *Pinus* vorkommende Harz ist, wenn das aetherische Oel (siehe oben S. 591) daraus entfernt worden ist, das *Colophonium*, welches amorph, spröde, von muschlichem Bruch und durchscheinend ist, spec. Gewicht = 1,07 bis 1,08, erweicht bei 69° und schmilzt bei 135°; es enthält zwei verschiedne Harzsäuren, *Pininsäure* und *Sylvinsäure*.

Pininsäure = *a* Harz und Sylphinsäure = *b* Harz sind isomer, nämlich $C_{40}H_{30}O_4$.

Copal.

Dieses Harz rührt von *Rhus copalina* und *Elaeocarpus copaliferus* oder mehrern Species von *Hymenaea* her; es kommt theils in kleinen, theils in grossen, blassgelblichen, harten Massen vor, welche die Durchsichtigkeit und den Glanz des Glases haben; löst sich leicht in Alkohol, wenig in Aether, spec. Gewicht = 1,042.

Es enthält 5 Harze, nämlich 2 mässig elektronegative, von denen das eine in Weingeist löslich, *Alphaharz*, $C_{40}H_{32}O_5$, das andre unlöslich ist, *Betaharz*, $C_{40}H_{32}O_5$, 2 schwach elektronegative, pulverförmige, nicht ohne Zersetzung schmelzbare Harze, *Gammaharz*, $C_{40}H_{31}O_5$, und *Deltaharz*, und ein indifferentes Harz, *Epsilonharz*, $C_{40}H_{31}O_3$; die drei letztern Harze sind in absolutem Alkohol unlöslich.

Gummilack.

Dieser wird zu Assam in Ostindien von den Zweigen mehrerer Bäume und Sträucher (*Ficus*, *Zizyphus*, *Mimosa*, *Rhamnus*) gesammelt.

Er entsteht, indem eine Art Schildlaus, *Coccus Laccae*. Einstiche in die jungen Zweige macht; in die ausfliessende, schleimige Flüssigkeit hüllen sich die Thierchen mit ihrer Brut ein; später durchbohren diese Insecten die äussere Hülle und hinterlassen nun die an den Zweigen noch haftende Harzmasse, die, mit den holzigen Theilen gesammelt, *Stocklack* genannt wird. Die von den Zweigen abgenommenen und von den Pigment durch Behandlung mit kohlensaurem Natron befreiten Stücke heissen *Körnerlack*. Letztern erwärmt man in leinenen Säcken, presst ihn durch und drückt ihn zwischen Pisangblättern zu dünnern oder dickern Tafeln aus, *Schellack* oder *Tafellack;* derselbe ist gelbbraun oder braunroth, hart, glänzend, durchscheinend. Man bleicht ihn, indem man seine Auflösung in Aetzkali durch Salzsäure zersetzt und dann Chlor hindurchleitet, oder jene Lösung in Chlorkalklösung schüttet und durch Salzsäure das Harz niederschlägt.

Der Gummilack enthält ausser Farbstoff, Extractivstoff und Fett fünf harzartige Körper, nämlich ein nur in Alkohol und Aether lösliches, mässig elektronegatives Harz, ein in Aether, nicht in Alkohol lösliches, mit Alkalien und alkalischen Erden leicht verbindbares Harz, ein stark elektronegatives, in Nadeln krystallisirbares, ein nicht krystallisirbares, in Alkohol und Aether sehr leicht lösliches, nicht in Steinöl auflösbares, mässig negatives Harz, einen nur in heissem Alkohol löslichen, beim Erkalten sich wieder ausscheidenden, harzähnlichen Körper und einen in Alkohol völlig unlöslichen Körper, *Lackstoff*.

Guajak.

Dieses Harz wird von *Guajacum officinale* gewonnen; es bildet grosse, grünlichbraune, durchscheinende Stücke, ist leicht zerreiblich, riecht beim Erhitzen aromatisch; sein weisses Pulver absorbirt an der Luft Sauerstoff und wird grün, von Chlor wird es braun und blau gefärbt, durch Ammoniak wird die Färbung in eine grüne verwandelt; die alkoholische Lösung des Guajakharzes färbt viele Pflanzenstoffe und frische Milch blau. Es enthält ein wenig aetherisches Oel, ferner ein in Ammoniak leicht lösliches Harz und hauptsächlich ein in Ammoniak schwer lösliches Harz, dem es seine vorzüglichsten Eigenschaften verdankt.

Das aetherische Oel, *Guajacylwasserstoff*, $C_{14}H_8O_4$, hat saure Eigenschaften, ist im reinsten Zustande eine farblose Flüssigkeit, spec. Gew. in Gasform = 4.49, ist für sich an der Luft unveränderlich, mit Kali aber der Luft ausgesetzt wird es rosenroth, blau und endlich grün. Es wird auch durch trockne Destillation des Harzes gebildet.

Das in Ammoniak schwer lösliche Harz zeichnet sich insbesondere durch die Farbenveränderungen aus, welche es durch oxydirende und reducirende Mittel erleidet. Die gelbbraune, alkoholische Lösung wird nämlich durch folgende

Mittel in eine in auffallendem Lichte lackmus**blaue**, im durchfallenden blutrothe Flüssigkeit verwandelt; nämlich durch die Hyperoxyde von Mangan, Blei und Silber, durch Goldoxyd, durch Uebermangansäure, Chromsäure, Untersalpetersäure und unterchlorigsaure Salze, durch Chlor, Brom, Iod und ozonisirten Sauerstoff, sowie endlich auch durch Platinschwarz. Aus der blauen Lösung wird durch Wasser ein blaues Harz gefällt, das in Alkohol wieder mit blauer Farbe löslich ist.

Entfärbt wird jene blaue Lösung durch feinvertheilten oder in Aether gelösten Phosphor, feinvertheiltes Zink, Kadmium, Eisen, Zinn, Arsen und andre leicht oxydirbare Metalle, Schwefel- und Selenwasserstoff, schweflige Säure, Eisen- und Zinnoxydulsalze, sowie endlich durch die gewöhnlichsten Mineralsäuren, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure u. s. w. Durch Alkalien wird die blaue Tinctur in eine gelbgrüne verwandelt.

Elemi.

Dieses Harz kommt als ostindisches von *Balsamodendron ceylanicum (Kth)*; das gemeine, westindische stammt von einer *Icica*; identisch in den Hauptbestandtheilen ist damit das *Icicaharz* aus Guiana und das Harz von *Arbol à Brea* (der Wurzel des Theerbaumes.)

Das gewöhnliche Elemiharz bildet gelbe, fettglänzende, durchscheinende Stücken, welche beim Reiben oder Erwärmen im Dunkeln phosphoresciren, von balsamisch bitterm Geschmack und aromatischem Geruch; es enthält ausser einer geringen Menge aetherischen Oels ein in Weingeist leicht lösliches, Lakmus röthendes Harz, ein in Alkohol schwer lösliches, gut und leicht krystallisirendes Harz und etwas bittern Extractivstoff.

Das krystallisirbare Elemiharz, $C_{40}H_{33}O$ oder $C_{80}H_{66}O_2 . HO$, wird durch kochenden Alkohol aus dem Elemi erhalten, nachdem dieses mit kaltem extrahirt worden ist; es bildet kleine, weisse Krystallnadeln, seine Lösung wird durch Metallsalze nicht gefällt, giebt aber mit Ammoniak eine weisse Gallerte. Durch wiederholtes Abdampfen wird dieses Harz amorph und hat dabei Wasser in seine Zusammensetzung aufgenommen. Es wird auch *Brean* genannt.

Drachenblut.

Das ostindische Drachenblut stammt von mehrern Palmen, die zur Gattung *Calamus* gehören, z. B. *Calamus Rotang*, das amerikanische von *Pterocarpus Draco* und das canarische von *Dracaena Draco*. Es bildet dunkelrothbraune Stücken, pulverisirt hochroth, wird von Alkohol, Aether, Oelen und Alkalien leicht aufgelöst, und zwar mit rother Farbe.

Es enthält ein rothes Harz, fettes Oel, oxalsauren und phosphorsauren Kalk und etwas Benzoësäure. Ueber die Destillationsproducte des Drachenbluts vergl. oben *Dracyl* und *Toluol*.

Mastix.

Dieses Harz kommt von *Pistacia Lentiscus;* es ist gelblich, spröde, von bitterm Geschmack, zwischen den Zähnen erweichend, auf glühenden Kohlen einen angenehmen Geruch verbreitend.

Es enthält ein in Weingeist und ein nur in absolutem Alkohol lösliches Harz.

Dammar.

Dieser Körper, auch *Katzenaugenharz* genannt, stammt von *Agathis loranthifolia* (*Slsb*); es ist gelblich, durchsichtig, spröde, geruch- und geschmacklos, schmilzt bei 75°, spec. Gew. = 1,08. Es enthält einen sauerstofffreien Körper, *Damaryl*, und drei Harze.

Damaryl, $C_{46}H_{38}$, wird aus dem mit absolutem Alkohol erschöpften Harze durch Aether aufgelöst; es ist harzartig, glänzend, geschmacklos, leicht zerreiblich, wird durch Reiben nicht elektrisch, schmilzt zu einem gelben Glase, oxydirt sich allmählich an der Luft und bildet dann einen Körper von der Zusammensetzung $C_{46}H_{38}O$; wenn es längere Zeit in auf 110° erhitztem Wasserdampfe liegt, nimmt es die Zusammensetzung des natürlichen Dammars an.

Das *a* Harz des Dammars, $C_{46}H_{39}O_4$, bleibt in schwächerm Weingeist in der Kälte gelöst, ist luftbeständig, wird beim Reiben elektrisch, schmilzt bei 56°, die weingeistige Lösung röthet Lakmus.

Das *b* Harz ist ein Gemenge des *a* und *c* Harzes.

Das *c* Harz, *Dammarylsäure*, $C_{46}H_{38}O_3$, amorph, schmilzt bei 60°, löst sich in absolutem Alkohol, Aether, Oelen und Schwefelsäure, wird durch Reiben elektrisch, schmilzt in heissem Wasser und sinkt darin unter, reagirt saurer als das *a* Harz.

Das *d* Harz, $C_{92}H_{76}O$, ist der in Alkohol und Aether unlösliche Theil; es bildet eine graue, glänzende Masse, schmilzt bei 215°, löst sich in heissem Terpenthinöl, nicht in Kali oder Ammoniak.

Sandarach.

Dieses Harz kommt von *Thuia articulata* und *Juniperus communis*, ist blassgelb, durchscheinend, spröde, von schwach aromatischem Geruche.

Es enthält drei Harze, von denen das eine, mässig elektronegativ, dem nicht krystallisirbaren Harze des Terpenthins ähnlich ist, das andre gelb, in Alkohol, Aether und Alkalien, und das dritte in 90% starkem Alkohol löslich ist.

Anime.

Dieses Harz kommt von *Hymenaea Courbaril*, ist schmutzig gelblich, von schwachem Geruch.

Es enthält eine geringe Menge flüchtigen Oels, ein in kaltem Alkohol lösliches Harz und eine in kochendem Alkohol lösliche, krystallisirbare und sublimirbare Substanz.

Jalappenharz.

Da die Jalappenwurzel nicht von einer und derselben Pflanze stammt, so ist auch nicht zu verwundern, dass das aus der Wurzel gezogene Harz je nach der Mutterpflanze verschieden ist. Die längst bekannte *Radix Jalappae*, welche in den bekannten Wurzelknollen vorkommt, stammt von *Ipomoea Schiedeniana* und enthält ein Harz, welches *Rhodeoretin* genannt wurde; dagegen rühren die sogenannten *Stipites Jalappae*, längere, weniger knollige Wurzeln, von *Ipomoea Orizabensis* her und enthalten ein von jenem verschiednes Harz, welches man *Pararhodeoretin* genannt hat. Beide Harze gleichen einander jedoch darin, dass sie sich in concentrirter Schwefelsäure mit schön carminrother Farbe allmählich lösen und nach einiger Zeit ein braunes, schmieriges Harz absetzen.

Rhodeoretin, *Jalappin*, $C_{72}H_{60}O_{36}$. HO, durchsichtige, farblose Masse, zerrieben ein weisses Pulver, schmilzt bei + 150°, in Aether unlöslich; die alkoholische Lösung reagirt schwach sauer, in Alkalien löslich, verliert das Ammoniak beim Kochen nicht, mit Baryt und Kalk giebt es lösliche Verbindungen; aus diesen wird es durch Säuren nicht wieder gefällt, es ist dabei in Rhodeoretinsäure übergegangen. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es amaranthroth gefärbt und in *Zucker* und *Rhodeoretinolsäure* verwandelt; ebenso wird es durch Digestion verdünnter Salzsäure oder mit Emulsin zerlegt.

Rhodeoretinsäure, $C_{72}H_{62}O_{38}$. 2 HO, am besten durch Erhitzen des Rhodeoretins mit Barytwasser darstellbar; es gleicht dem Rhodeoretin im Aeussern, sintert bei 100° zusammen und schmilzt zwischen 100 und 120°, zersetzt sich über 120°; in Wasser und Weingeist in jedem Verhältnisse löslich, nicht in Aether; weder aus den Lösungen der freien Säure noch der Alkaliverbindungen wird durch neutrale Metallsalze ein Niederschlag hervorgebracht.

Rhodeoretinolsäure, $C_{36}H_{33}O_9$. HO, scheidet sich bei der Zerlegung des Rhodeoretins durch Säuren in ölartigen Tropfen ab, die allmählich erstarren; aus wässriger Lösung scheidet sich diese Säure in blendend weissen, langen biegsamen Nadeln ab; sie ist unter 25° fest, erweicht bei 25° und schmilzt zwischen 40 und 45°; macht auf Papier Fettflecke, schmeckt kratzend bitterlich, geschmolzen und in Wasser vertheilt entwickelt sie den Geruch nach Johannisbrod, schwerlöslich in reinem Wasser, leichter in säurehaltigem, sehr löslich in Alkohol, weniger in Aether, röthet Lakmus, treibt aus kohlensauren Alkalien und Erden die Säure aus; verbrennt mit heller Flamme, zersetzt sich beim Erhitzen unter Zurücklassen von wenig Kohle und Entwicklung hustenerregender Dämpfe. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser leicht löslich, die der schweren Metalle unlöslich.

Ipomsäure, $C_{10}H_8O_3$. HO, bildet sich neben Oxalsäure sowohl aus der Rhodeoretinsäure als aus der Rhodeoretinolsäure, wenn diese mit Salpetersäure von 1,30 spec. Gew. digerirt werden. Glänzend weisse dünne Nadeln oder biegsame Blättchen, geruchlos, schmeckt stechend sauer, wird beim Reiben elektrisch, röthet Lakmus, schmilzt bei 104° zu einem farblosen Oele, sublimirt bei höherer Temperatur; in kaltem Wasser wenig, in heissem sehr leicht lös-

lich, leicht in Alkohol und Aether löslich, mit den meisten Basen giebt sie lösliche Salze. Diese Säure gleicht also nicht nur in ihrer Zusammensetzung der Brenzölsäure (Fettsäure), sondern auch in den meisten ihrer Eigenschaften.

Pararhodeoretin, $C_{42}H_{34}O_{18}$, ist weich, sehr brüchig, geruch- und geschmacklos, in Alkohol und Aether löslich.

Benzoë.

Dieses bekannte Harz kommt von *Styrax Benzoïn;* es bildet gelbliche oder bräunliche, sehr spröde Massen, in welchen grössere oder kleinere, fast weisse Harztheile eingesprengt sind, ist sehr glänzend, hart, vanilleähnlich riechend, leicht schmelzbar. Es enthält 14 bis 18% Benzoësäure und drei Harze, von welchen das *a* Harz in Aether auflösslich ist; das *b* Harz ist in Aether und auch in kohlensaurem Natron unlöslich, das *c* Harz endlich ist mehr negativ und löst sich in kohlensaurem Natron. Die weissen Stücken in der Benzoë sind in Aether vollkommen löslich und enthalten daher kein *b* Harz, enthalten aber noch 8 bis 10% Benzoësäure.

Alphaharz, $C_{70}H_{42}O_{14}$, ist in Alkohol, Aether und Kümmelöl leicht löslich, nicht in Steinöl, ferner in Kali, nicht in Ammoniak; seine alkoholische Lösung fällt essigsaures Kupferoxyd nicht.

Betaharz, $C_{40}H_{22}O_{9}$, bräunlich, in aetherischen Oelen unlöslich, in Kali löslich, aber durch Ueberschuss desselben wieder fällbar.

Gammaharz, $C_{30}H_{20}O_{5}$, dunkelbraun, leicht in Alkohol, wenig in Aether löslich, fällt die Lösung des essigsauren Bleioxyds in Alkohol. Das Alphaharz ist = der Summe der beiden letztern Harze zusammengesetzt und soll sich auch bei längerm Kochen mit kohlensaurem Natron in diese beiden letztern verwandeln.

Bei der trocknen Destillation liefert das Benzoëharz Benzoësäure, ölbildendes Gas und Phenyloxyd.

Mit oxydirenden Mitteln, Salpetersäure, Chromsäure u. dergl. behandelt liefert das Harz viel Benzoësäure und Bittermandelöl.

Maynasharz.

Dieses Harz stammt von *Calophyllum Caloba;* es hat die allgemeinen Eigenschaften aller Harze, scheint aber nur einen einzigen Harzstoff zu enthalten, da es aus alkoholischer Lösung fast vollständig auskrystallisirt.

Dieses Harz, $C_{14}H_{9}O_{4}$, krystallisirt in rechtwinkligen, geschobenen, gelben, durchsichtigen Prismen, löst sich leicht in Alkalien, Alkohol und Aether, spec. Gew. = 1,12, schmilzt bei 105° und erstarrt dann erst bei 99° wieder zu einer völlig durchsichtigen Masse. Von Schwefelsäure wird es mit rother Farbe, von Essigsäure unverändert aufgelöst; mit Salpetersäure digerirt liefert es viel Buttersäure und Oxalsäure.

Rhabarberharz.

Aus der Rhabarberwurzel, die von verschiednen Species **Rheum** kommt, lässt sich durch Alkohol eine Harzmasse ausziehen, in der 3 verschiedne Harze enthalten sind, die man *Aporetin*, *Phaeoretin* und *Erythroretin* genannt hat.

Aporetin, *Alphaharz*, ist braun, wenig löslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht in Alkalien, zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

Phaeoretin, *Betaharz*, $C_{16}H_8O_7$. ist braungelb, leicht zerreiblich, schmilzt leicht, wenig löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol, löst sich in Schwefel- und Essigsäure mit gelber Farbe, in Alkalien mit brauner Farbe und wird daraus gelb gefärbt.

Erythroretin, *Gammaharz*, $C_9H_4O_5$, ist meist mit Chrysophansäure (s. oben S. 349) gemengt, von der es durch Krystallisation derselben getrennt wird; es ist dunkelgelb, erweicht unter 100° und schmilzt darüber; wenig in Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Aether löslich; in Schwefelsäure wird es mit braunrother Farbe gelöst und durch Wasser gelb gefällt; von Alkalien wird es mit prachtvoll purpurrother Farbe gelöst.

Bernstein.

Dieser Körper, auch *Agtstein*, *Succinum*, *Elektron* genannt, findet sich vorzüglich in Braunkohlenflötzen und Mergel, im aufgeschwemmten Land, wird am häufigsten von der Ostsee an der preussischen Küste ausgeworfen; Spuren seines vegetabilischen Ursprungs sind aus den Pflanzenresten, Insecten und Wassertropfen zu entnehmen, die man in ihm gefunden hat; er ist hellgelb bis dunkelbraun, durchsichtig und weisslich undurchsichtig, polirbar, beim Erwärmen und Stossen angenehm riechend; erweicht bei 115°, schmilzt über 270° und verbrennt entzündet mit heller Flamme und angenehmem Geruch, giebt bei der trocknen Destillation Essigsäure, Bernsteinsäure und brenzliches Oel (*Bernsteinspiritus*), und hinterlässt, wenn die Destillation nach dem Uebergange alles flüchtigen Oels unterbrochen wird, ein dunkelbraunes Harz, *Bernsteinkolophonium;* setzt man die Destillation fort, so entsteht ein gelbes Sublimat (*Bernsteincampher*), und zurückbleibt Kohle.

Der Bernstein besteht aus zwei in Alkohol, Aether und Alkalien löslichen Harzen, von denen das eine sich nur in kochendem Alkohol löst, etwas aetherischem Oel und Bernsteinsäure, hauptsächlich aber aus einem bituminösen Stoff, der sich weder in Aether, noch Alkohol, noch Oelen, noch ätzenden Alkalien auflöst.

Asphalt.

Dieser Körper, der auch *Erdpech*, *Judenpech* genannt wird, schwimmt auf dem todten Meere, findet sich auch im aufgeschwemmten

Land und mit Steinöl dem Sande eingemengt (*Bergtheer*); schwarz, undurchsichtig, glänzend.

Dieser Körper enthält ein in Alkohol und ein nur in Aether lösliches Harz; diese Harze sind in Aetzkali, nicht in kohlensaurem Kali löslich.

Schleimharze. Milchsäfte der Pflanzen.

Diese meist in der Medicin unter dem Namen: *Gummi resina* angewandten Körper fliessen in Folge von Einschnitten aus vielen Pflanzen als dicke Flüssigkeiten aus, die an der Luft zu gelben, graulichen und bräunlichen Massen austrocknen; sie enthalten ausser Harz und Gummi oft fette und flüchtige Oele, Extractivstoffe, Bitterstoffe, Caoutchouc, Alkaloïde und Pflanzensäuren. Vermöge ihres Gummigehalts geben sie mit Wasser trübe, milchige Flüssigkeiten, *Emulsionen*, indem die harzigen Theilchen durch die schleimigen schwebend erhalten werden; Alkohol zieht daraus nur das Harz und aetherisches Oel aus, Essigsäure löst die meisten vollständig.

Ammoniakgummi.

Dasselbe stammt von *Dorema armeniacum;* gelbe und röthliche oder milchweisse Stückchen oder braune, in Kuchen geformte Massen, undurchsichtig, von widrigem Geruch, scharfem Geschmack, leicht schmelzbar, in der Kälte pulverisirbar; enthält 2 Harze, von denen nur eines in Aether löslich ist, Gummi und Pflanzenschleim nebst etwas flüchtigem Oel.

Asant.

Dieser Körper stammt aus der Wurzel der *Ferula Asa foetida;* gelbe, rothe und braune, in Klumpen zusammengebackene Körner, in der Hand erweichend, in der Kälte pulverisirbar, riecht dem Knoblauch nicht unähnlich, schmeckt bitterlich scharf.

Der Stinkasant enthält ein flüchtiges, schwefelhaltiges Oel (vergl. S. 507), zwei durch Aether trennbare Harze, Gummi, Pflanzenschleim, äpfelsaure und andre Kalksalze.

Euphorbium.

Dieses Gummiharz stammt von mehrern afrikanischen Euphorbien, bildet schmutzig gelbe oder bräunliche Stücken, undurchsichtig, zerreib-

lich, ohne Geruch, anfangs ohne Geschmack, später von äusserst brennendem Geschmacke, erregt in der Mundhöhle heftige Entzündung und zieht auf der Haut Blasen.

Es enthält ein flüchtiges Oel, Wachs und drei Harze, unter denen das krystallisirbare = $C_{56}H_{36}O_4$ zusammengesetzt ist.

Galbanum.

Dieser Körper, auch *Mutterharz* genannt, kommt von mehrern Doldengewächsen, unter denen hauptsächlich *Galbanum officinale* genannt wird; es bildet röthlich gelbe, innerlich weisse Stücken, halbdurchscheinend, von unangenehmem Geruch und Geschmack.

Es enthält ein flüchtiges Oel, Gummi und Harz, welches = $C_{40}H_{27}O_7$ zusammengesetzt sein soll und mit Salpetersäure Styphninsäure (vergl. S. 324) giebt.

Gummigutt.

Dasselbe rührt von mehrern Pflanzen her, hauptsächlich aber von *Hebradendron cambogioïdes;* es bildet grössere Kuchen oder cylindrische Stücken, äusserlich braungelb, innerlich gelbröthlich, von glänzendem Bruch, undurchsichtig, zerreiblich, geruchlos, beim Kosten erst hintennach etwas kratzend; mit Wasser giebt es eine gelbe Emulsion.

Es besteht hauptsächlich aus gelbem Harz und Gummi, enthält zuweilen noch etwas Stärkmehl. Das Harz, $C_{60}H_{35}O_{12}$ oder $C_{40}H_{23}O_9$, ist durchscheinend hyacinthroth, giebt aber beim Reiben ein schön gelbes Pulver, löst sich in Aether und Alkohol; in letzterm gelöst röthet es Lakmus, löst sich in Kali mit dunkelrother Farbe, wird durch überschüssiges ätzendes oder kohlensaures Kali daraus gefällt. In Ammoniak löst es sich mit hyacinthrother Farbe auf, aus welcher es durch Zinnoxydulsalze schön gelb praecipitirt wird.

Myrrhe.

Dieselbe kommt von *Amyris Kataf* und bildet rothbraune Stückchen, durchscheinend und undurchsichtig, von fettglänzendem Bruche; zum Theil ist sie weich und zähe, von eigenthümlich aromatischem Geruche und Geschmacke, giebt mit Wasser eine gelbliche Emulsion.

Sie enthält zwei Harze, flüchtiges Oel, Gummi und Pflanzenschleim.

Weihrauch.

Der Weihrauch oder *Olibanum* stammt von *Juniperus lycia* und *thurifera* und *Boswellia serrata;* blassgelbliche, mit weissem Staub bedeckte

Stücke, durchscheinend, spröde, von aromatischem Geruch und Geschmack; durch Aufstreuen auf glühende Kohlen verbreitet er einen angenehmen Geruch.

Er enthält ein rothes Harz, ein flüchtiges Oel und Gummi.

Scammonium.

Dasselbe wird aus *Convolvulus Scammonia* erhalten und bildet graue, schwammige Stücken, geruchlos, von bitterm Nackgeschmack.

Es enthält viel Harz, wenig Gummi und eine grosse Menge unlöslicher Pflanzentheile.

Gutta Percha.

Dieser Körper, auch *Gutta tuban* genannt, scheidet sich beim Verdunsten aus dem Milchsafte eines zu den Sapotaceen gehörigen Baumes, der *Isonandra Gutta*, aus. Da die Substanz durch Erwärmen ganz weich wird, so kann sie durch Auspressen in der Wärme durch verschiedne mechanische Hülfsmittel von den ihr beigemengten Körpern befreit werden.

Die Gutta Percha ist von brauner Farbe, lederartig, in dicken Stücken undurchsichtig, in dünnen hornartig durchscheinend, bei gewöhnlicher Temperatur zähe, sehr steif und wenig elastisch, wenig dehnbar, spec. Gew. = 0,979; bei 50° wird sie weich, bei 70 bis 80° knetbar, plastisch und klebrig; in getrocknetem Zustande isolirt sie Elektricität vollkommen, bei stärkerer Hitze wird sie zersetzt und giebt, indem sie sauerstofffrei ist, dem Caoutchouc ganz ähnliche Zersetzungsproducte. In Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren und Alkalien ist sie unlöslich; in Aether und flüchtigen Oelen schwillt sie auf und wird teigig zähe; in warmem Terpenthinöl, Steinkohlentheeröl und Caoutchoucöl löst sie sich zu einer dicklichen Flüssigkeit auf, der Rückstand nach der Verdunstung dieser Lösungsmittel bleibt indessen zähe; nur aus der Lösung in Schwefelkohlenstoff scheidet sie sich mit ihren ursprünglichen Eigenschaften ab.

Man glaubt darin eine vegetabilische Säure, Pflanzencaseïn, eine in Aether und Terpenthinöl leicht und eine in Weingeist lösliche Substanz gefunden zu haben.

Caoutchouc. C_8H_7.

Das Caoutchouc oder Federharz findet sich im Milchsafte vieler Gewächse, z. B. *Papaver somniferum*, *Lactuca sativa*, *Cicho-*

rium Intybus, vorzüglich aber in *Siphonia elastica*, *Urceola elastica*, *Ficus indica* und *Artocarpus incisa*; aus den letztgenannten Pflanzen wird es durch Einschnitte bis auf's Holz gewonnen, der ausfliessende Saft ist gelblich, klebrig; er enthält ausser dem Caoutchouc noch etwas Eiweiss, eine bittre, stickstofffreie Materie, einen in Alkohol löslichen Extractivstoff und über die Hälfte seines Gewichts Wasser; durch Erhitzen sowohl als durch einen Zusatz von Alkohol gerinnt der Saft augenblicklich; bei ruhigem Stehen sammelt sich das Caoutchouc auf seiner Oberfläche an und kann durch Schütteln und Durchkneten mit Wasser gereinigt werden.

Gewöhnlich streicht man aber den ausgeflossenen Milchsaft auf Thonformen in verschiedner Dicke, trocknet die einzelnen aufgestrichenen Schichten über offnem Feuer, durch dessen Rauch sie geschwärzt werden; je nach der angewendeten Thonform kommt daher das Caoutchouc in verschiednen Gestalten vor, in Flaschen, Schuhen u. s. w.; auf Breter gestrichen und ebenso getrocknet erhält man es in dicken Platten, *Gummispeck*.

Das reine Caoutchouc ist in dünnen Lagen weiss, durchscheinend, ohne Geschmack, von schwachem Geruch, ausserordentlich elastisch, wird in der Kälte zwar hart und steif, aber nie spröde; frische Schnittflächen weichen Caoutchoucs haften luftdicht auf einander; es wird durch Reiben negativ elektrisch, leitet Elektricität sehr schlecht, der Gummispeck enthält noch 12% Wasser, von welchem er im Vacuo durch Schwefelsäure befreit werden kann. In warmem Wasser erweicht es, quillt etwas auf und wird dadurch löslicher in seinen Lösungsmitteln; beim Trocknen geht es in seinen frühern Zustand zurück, in Alkohol ist es unlöslich. In alkoholfreiem Aether und in Steinöl quillt es um sein 30- bis 60faches Volumen auf; es löst sich ziemlich gut in rectificirtem Terpenthin-, Sassafras-, Rosmarin- und Copaivabalsamöl auf, am besten im Oel aus Steinkohlentheer, dem von condensirtem Leuchtgase und in dem durch trockne Destillation des Caoutchoucs erhaltenen rectificirten Oel; aus der Lösung der letztern Fluida erhält es nach dem Abdampfen seine frühere Elasticität wieder.

Das Caoutchouc schmilzt bei 125° und bildet dann eine theerartige, schmierige, äusserst zähe Masse, die fast gar nicht wieder fest wird; erst bei höherer Temperatur zersetzt es sich und verbrennt an der Luft mit gelber, russender Flamme; es lässt sich entzünden, ohne, wie die Fette, vorher durch Schmelzen zersetzt worden zu sein. Bei der trocknen Destil-

lation liefert es insbesondere viel flüchtiges Oel. Das Caoutchouc geht mit keinem Körper eine Verbindung ein und wird nicht einmal von schwefliger Säure, Chlor oder Fluorkiesel zerstört.

Das Caoutchoucöl, *Caoutchoukin,* wird durch trockne Destillation des Speckgummis bereitet. Das durch Kalkmilch, Thierkohle oder Schwefelsäure gereinigte Oel ist wasserhell, von starkem, nicht unangenehmem Geruch, spec. Gew. = 0,680, fängt bei 34⁰ zu sieden an, der Siedepunkt steigt aber später bis auf 65⁰; wird an der Luft gelb, roth und braun, ist sauerstofffrei und dem ölbildenden Gase isomer, jedoch besteht es aus einem Gemenge mehrerer Oele, die nicht genau geschieden, aber *Caoutchen, Hevéen, Faradayin* genannt worden sind.

Extractivstoffe.

Der Ausdruck Extractivstoff ist eine der vagsten Benennungen in der ganzen Chemie; man belegt damit gewöhnlich alle diejenigen organischen Stoffe, welche, durch Wasser, Alkohol, Aether, Alkalien aus einer vegetabilischen oder thierischen Substanz ausgezogen, keine besondern distinguirenden Merkmale an sich tragen, d. h. welche weder krystallisiren, noch krystallisirbare Verbindungen mit andern Körpern eingehen, sich nicht ohne Zersetzung verflüchtigen lassen, endlich ein so unbestimmtes Verhalten zeigen, dass sie, selbst immer andern Körpern sich anhängend, von diesen nie vollkommen getrennt und befreit werden können und sich deshalb nie mit andern Körpern in bestimmten Proportionen vereinigen lassen. Diese Stoffe werden höchst selten farblos erhalten, meist sind sie gelb, roth oder rothbraun; durch Thierkohle (auch durch Fällen von Schwefelblei) werden sie entweder entfärbt oder selbst von der Kohle aufgenommen; aus ihren Lösungen abgedampft bilden sie meist braune, klebrige Massen von Honigconsistenz, die sie oft selbst unter der Luftpumpe nicht verlieren; völlig ausgetrocknet werden sie oft an der Luft wieder feucht, was wohl meistens von den in ihnen enthaltenen äpfelsauren oder milchsauren Alkalien herrührt; viele röthen Lakmus, indem sie etwas freie Milchsäure oder Aepfelsäure oder andre organische Säuren enthalten, von denen sie sich nicht trennen lassen, indem sie dem durch Sättigung der Säure gebildeten Salze folgen.

Viele dieser Stoffe sind schon als solche in den Thier- und Pflanzensäften enthalten; ihre Zahl wird jedoch von Tage zu Tage geringer, je mehr man die nähern Bestandtheile organischer Substanzen durchforscht und je mehr man diese zu trennen gelernt hat. Indessen scheinen die meisten der hierher gehörigen Stoffe sich erst durch Einwirkung der Atmosphaere und der chemischen Behandlung zu bilden; wenigstens ist dies daraus ersichtlich, dass die Bräunung der organischen Flüssigkeit meist erst an der Luft vor sich geht und insbeson-

dere durch Abdampfen an der Luft beschleunigt wird, dass sich um so mehr von diesen Stoffen bildet, je unvorsichtiger die Pflanzen- oder Thiersäfte der Luft und höheren Temperatur ausgesetzt wurden; ja man hat mit Bestimmtheit beobachtet, dass viele Extractivstoffe sich erst dadurch bilden, dass Lösungen organischer Substanzen Sauerstoff aus der Luft absorbiren, Wasser bilden und, Kohlensäure aus ihren Elementen erzeugend, braune, kohlenstoffreiche Körper liefern, ähnlich denen, die durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf organische Substanzen gebildet werden.

Gegen Lösungsmittel und einige Reagentien sich gleich verhaltende Extractivstoffe sind darum noch nicht identisch, daher besondre Namen, wie *Speichelstoff, Osmazom,* welche man den nur in Wasser löslichen oder in Wasser und Alkohol löslichen Extractivstoffen thierischer Flüssigkeiten beigelegt hat, zu verwerfen sind. Der Name Extractivstoff kann nur insofern eine Geltung haben, als er mit gehöriger Berücksichtigung der Substanz, von welcher der Stoff herrührt, gebraucht wird; ausserdem wird er nur noch mehr Verwirrung in diese noch so unbekannte Region der Chemie bringen.

Mit den Extractivstoffen der Chemiker sind nicht zu verwechseln die Extracte der Officinen, welche durch Eindampfen der Flüssigkeiten gewonnen werden, die man durch Auspressen frischer Pflanzen, durch Aufgiessen von Pflanzentheilen mit heissem Wasser oder längeres Kochen mit Wasser oder durch Digestion derselben mit Alkohol erhält.

Die wässrigen Extracte enthalten natürlich alle im Wasser löslichen Theile der extrahirten Pflanze; diese Bestandtheile der Extracte müssen natürlich verschieden sein je nach der Pflanze, von welcher sie herrühren; zugleich wird sich aber bei dem Abdampfen, je nach der Vorsicht, die dabei angewendet wurde, eine grössere oder geringere Menge Extractivstoff gebildet haben und später noch durch Einwirkung der atmosphaerischen Luft bilden: die alkoholischen Extracte dagegen werden besonders Harze, Fette, Pflanzenbasen und andre in Alkohol lösliche Theile der Pflanzen enthalten, nebenbei aber mit weniger Extractivstoff versehen sein, da Alkohol der freiwilligen Zersetzung der Substanzen mehr hinderlich ist.

Unter den Pflanzenextracten verdient hier unsre Aufmerksamkeit fast nur die Aloë, ein bittres Extract verschiedener Aloëarten; in dieser findet sich ein Stoff, der selbst chemisch noch wenig bekannt ist, dessen Zersetzungsproducte aber vielen sorgfältigen Untersuchungen unterworfen worden sind; dieser Stoff ist das Aloëtin ($C_6H_{14}O_{10}$ [?]), es ist der wirksame Bestandtheil jenes Arzneimittels. Um diesen zu erhalten, wird der wässrige Auszug der Aloë mit neutralem essigsaurem Bleioxyd zur Entfernung der Gallussäure, Ulminsäure und des Albumins versetzt und aus der filtrirten Flüssigkeit jener Stoff durch Aetzammoniak und Bleizuckerlösung gefällt. Aus dem Niederschlage wird Blei durch Schwefelwasserstoff ausgeschieden, während das Aloëtin sich löst. Nach dem Verdunsten im Vacuo bildet es einen schwachgelblichen, durchsichtigen Firniss, der sich leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Aether auflöst. Seine wässrige Lösung färbt sich an der Luft allmählich braun. Eigenthümlich ist das Verhalten des Aloëtins gegen Salpetersäure; es bilden sich nämlich bei deren Einwirkung auf dasselbe nicht weniger als vier Säuren, von welchen zwei in der ersten Periode der Einwirkung und zwei in der letzten Periode entstehen; die erstern sind *Aloëtinsäure* und *Aloëresinsäure,* die der zweiten Periode sind *Chrysammin-* und *Chrysolepinsäure.* Wird Aloëtin mit der Hälfte pulverisirten Kalks erhitzt, so bildet sich neben brennbaren Gasen ein aetherisches Oel, *Aloisol.*

Aloëtinsäure, $C_{14}H_2N_2O_{10} . HO$, bildet ein krystallinisches, orangegelbes Pulver, bitter, wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, etwas mehr in Alkohol, giebt mit Alkalien leicht lösliche Salze. Mit Ammoniak behandelt bildet sie *Aloëtinamid,* $C_{14}H_3N_3O_{10}$, welches von dunkelvioletter Farbe ist und sich in Wasser löst.

Hydraloëtinsäure, $C_{14}H_4N_2O_{11}$, entsteht, wenn Zinnchlorür auf Aloëtinsäure oder Chrysamminsäure einwirkt.

Aloëresinsäure, $C_{14}H_3NO_{12} . HO$, braun, amorph, leicht löslich in Wasser, giebt mit alkalischen Erden braune, lösliche, mit Blei-, Kupfer- und Silberoxyd braune unlösliche Salze.

Chrysamminsäure, $C_{14}HN_2O_{11} . HO$; wird Salpetersäure wiederholt über Aloë abdestillirt, so bleibt in der Retorte eine gelbe saure Flüssigkeit zurück, welche ausser der Chrysamminsäure hauptsächlich noch Oxalsäure und Chrysolepinsäure enthält; erstere wird durch blossen Zusatz von Wasser zu jenem sauren Rückstande ausgeschieden. Die auf dem Filter gesammelte Säure wird, nachdem sie mit Wasser ausgewaschen, kochend mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Kali behandelt; aus der erkaltenden Flüssigkeit setzt sich das Kalisalz jener Säure ab; aus diesem Salze wird sie durch Salpetersäure abgeschieden.

Trocken ist diese Säure ein grüngelbes Pulver, feucht bildet sie schillernde Schuppen, schmilzt in der Hitze unter Entwicklung von grünlichen Dämpfen und explodirt endlich mit Zurücklassung von Kohle, dabei entsteht ein Geruch nach Blausäure und salpetriger Säure; in Wasser löst sie sich wenig, jedoch erhält dasselbe dadurch eine rothe Farbe und bittern Geschmack, in Alkohol leichter als in Aether löslich, auch in Salpetersäure und andern Mineralsäuren; mit Kalihydrat gekocht, zersetzt sie sich unter Ammoniakentwicklung. Durch Kochen mit Salpetersäure wird sie nicht in Chrysolepinsäure verwandelt. Ihre Salze, und zwar selbst die der Alkalien, zeichnen sich durch grosse Schwerlöslichkeit aus; die Krystalle sind höchstens mikroskopisch; dabei haben die Salze hauptsächlich nach dem Reiben einen gelbgrünen Metallglanz; beim Erhitzen detoniren sie. Das Kalisalz löst sich erst in 1520 Th. kaltem Wasser, aber leicht in heissem.

Chrysamid, *Chrysamidsäure*, $C_{14}H_4N_3O_{11}$; wird trockne Chrysamminsäure bei 100° mit Ammoniakgas behandelt oder wird die Säure mit Ammoniaklösung gekocht, so bildet sich eine dunkelpurpurrothe Lösung, aus welcher sich beim Erkalten das Ammoniaksalz der Chrysamidsäure absetzt in dunkelgrünen Krystallnadeln; durch Salpetersäure wird diese daraus in schwarzen, aber diamantglänzenden Blättern abgeschieden; durch Kochen mit Salpetersäure wird das Chrysamid wieder in Chrysamminsäure umgewandelt.

Chrysatrinsäure, $C_{24}H_6NO_{15}$, entsteht durch Kochen von Aloëtinsäure oder Chrysamminsäure mit fixen Alkalien, bildet eine huminartige Materie und giebt mit Bleioxyd ein braunes Salz.

Chryiodin, $C_{56}H_8N_3O_{28}$, entsteht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Chrysamminsäure; violett, amorph.

Chrysolepinsäure, $C_{12}H_2N_3O_{13} . HO$ (isomer der Pikrinsäure); jene saure Flüssigkeit, welche nach der Praecipitation der Chrysamminsäure durch Wasser durchs Filter gegangen war, enthält neben der Salpetersäure auch Oxalsäure und Chrysolepinsäure; beim Verdunsten krystallisiren die beiden letztern Säuren, Oxalsäure wird aber durch Auswaschen mit Wasser von der rückständigen Chrysolepinsäure getrennt. Letztere bildet goldgelbe, glänzende Schuppen, ohne regelmässige Krystallisation, in heissem Wasser löslicher als in kaltem, leicht löslich in Alkohol, Aether und Mineralsäuren; schmilzt beim Erhitzen zu einem braungelben Liquidum und erstarrt beim Erkalten krystallinisch, bei stärkerm Erhitzen explodirt sie, mit Kali gekocht zersetzt sie sich unter Ammoniakentwicklung; die chrysolepinsauren Salze explodiren wie die pikrinsauren, allein sie sind viel leichter löslich als diese und bilden grössere Krystalle, sind aber von derselben Farbe, wie die pikrinsauren.

Aloisol, $C_8H_6O_3$ (isomer der wasserfreien Korksäure), auf die oben erwähnte Weise gebildet, ist ein fast farbloses Oel, von starkem, durchdringendem Ge-

ruche, spec. Gew. bei 15⁰ = 0,877, erstarrt noch nicht bei — 20⁰, siedet bei 130⁰, unlöslich in Wasser, auflöslich in Alkohol und Aether, reducirt Silberoxyd, bildet mit Sauerstoff oder Chlor verschiedene Verwandlungsproducte.

Farbstoffe. Pigmente.

Diese Stoffe, welche sowohl aus dem Thierreiche als dem Pflanzenreiche entlehnt werden, haben durchaus keinen gemeinsamen chemischen Charakter; sie kommen mit einander fast in nichts überein als in der Eigenschaft, gefärbt zu sein. Viele gehören zu den Extractivstoffen, oder sind zugleich mit solchen Körpern gemengt; einige nähern sich in ihren Eigenschaften mehr den Harzen; nur wenige sind krystallisirbar.

Man hat sich in neuerer Zeit vielfach mit der Untersuchung mehrerer Farbstoffe beschäftigt, so dass viele der färbenden Stoffe jetzt bestimmten Gruppen der theoretischen Chemie eingereiht werden können. Es steht zu hoffen, dass die Zeit nicht mehr fern ist, wo wir in der Systematik der Chemie die Rubrik der Farbstoffe ganz fallen lassen können.

Alle organischen Farben werden durch kürzere oder längere Einwirkung des Lichtes gebleicht; schweflige Säure macht die Farben aller Pigmente verschwinden, zerstört sie aber nicht, indem sie mit den Pigmenten nur farblose Verbindungen eingeht; durch Schwefelsäure und andere Mittel, die schweflige Säure austreiben, wird der Farbstoff mit seiner frühern Farbe wieder hergestellt; Chlor bleicht dagegen die Pigmente dauernd, indem es alle zerstört. Manche dieser Stoffe verlieren auch ihre Farbe durch Einwirkung (bis auf 180 bis 200⁰) erhitzter Luft; stärkere Hitze zerstört und verkohlt die grosse Mehrzahl der Pigmente; einige derselben sind stickstoffhaltig und liefern daher bei der trocknen Destillation ammoniakalische Producte.

Rücksichtlich ihrer Löslichkeit zeigen die Farbstoffe kein gemeinsames Merkmal, noch lassen sie sich darnach füglich in einzelne Classen abtheilen; viele sind in Wasser löslich, andere in Weingeist und Alkohol; einige auch in Aether; seltener sind die, welche sich in allen 3 Menstruis oder in keinem derselben auflösen. Zuweilen reagiren die extrahirten Farbstoffe sauer, welche Eigenschaft in den wenigsten Fällen dem Pigmente selbst zuzuschreiben ist, meist rührt sie von beigemischten organischen Säuren her. Durch Alkalien werden die Farben der Pigmente meist dunkler, durch Säuren dagegen heller. Mit einigen Basen, namentlich mehreren Erden und Metalloxyden, gehen die Pigmente unlösliche Verbindungen ein, welche

immer auch gefärbt sind, deren Farbe aber meist beständiger ist als die des isolirten Farbstoffs; bestimmte Verhältnisse in diesen Verbindungen sind noch wenig ermittelt; auch mit gewissen Salzen scheinen sich einige Pigmente zu vereinigen.

Mehrere Farbstoffe haben solche Verwandtschaft zur Thier- oder Pflanzenfaser, dass sie sich aus ihren Lösungen auf dieser niederschlagen und sie färben.

Solche Farbstoffe, die sich unmittelbar mit Schaafwolle, Seide, Baumwolle und Leinen verbinden, hat man in der Färberei *substantive Farben* genannt.

Die meisten Pigmente vereinigen sich nicht chemisch mit der organischen Faser, sondern, um sie zum Behufe ihrer Anwendung im gewöhnlichen Leben auf Zeugen, aus Thier- oder Pflanzenfaser bestehend, zu fixiren, wird ein Bindemittel erfordert, welches sich mit dem Faserstoff sowohl, als mit dem Farbstoff zu einer unlöslichen Verbindung vereinigt. Diese Bindemittel nämlich, gewöhnlich *Beizen*, *Mordans* genannt, schlagen meist schon an sich den Farbstoff aus seiner Lösung nieder, müssen aber zugleich die Eigenschaft haben, sich mit dem Thier- oder Pflanzenstoff so zu verbinden, dass sie durch Wasser nicht aus demselben ausgewaschen werden können. Es giebt einige Farbstoffe, welche an sich mit dem Beizmittel keine unlösliche Verbindung eingehen, aber aus ihrer Auflösung durch Verbindung des Beizmittels mit dem Faserstoff zugleich mit niedergerissen werden und so den letztern dauernd färben.

Solche Farbstoffe, die zur Fixirung auf Zeugen eines Beizmittels bedürfen, hat man *adjective Farben* genannt.

Als Beizmittel bedient man sich am allergewöhnlichsten des Alauns, dem man oft essigsaures Bleioxyd oder doppeltweinsaures Kali zusetzt, da sich die essigsaure und weinsaure Thonerde besser mit der Faser zu vereinigen scheint. Auch wendet man als Beizmittel an: schwefelsaures und essigsaures Eisenoxyd, Zinnchlorür, schwefelsaures Zinnoxydul; selten nur wird salpetersaures Quecksilberoxydul und essigsaures Kupferoxyd in Gebrauch gezogen. Als Beize für mehrere Stoffe wendet man auch Aufgüsse gerbsäurehaltiger Pflanzenstoffe an.

Rothe Farbstoffe.

Färberröthe. Krapp.

Dieser Körper ist die Wurzel von *Rubia tinctorum;* diese Wurzel enthält in den Fasern, im Marke, besonders aber im holzigen Theile viel Farbstoff abgelagert; der beste Krapp, zerstossenes Wurzelholz, kommt aus der Levante in Handel unter dem Namen *Alizari*.

Die Krappwurzel enthält ausser Holzfaser, Zucker, Pectinsäure, Extractivstoff, zwei Harze, einen Bitterstoff, *Rubian*, und drei Farbstoffe: *Alizarin*, *Purpurin* und *Xanthin* (vergl. S. 578).

Rubian ist der einzige, stickstoffhaltige Körper des Krapps; gelbe amorphe Masse, die in heissem Wasser sich löst und, wenn die Lösung concentrirt genug war, beim Erkalten eine Gallerte bildet; bei vorsichtigem Erhitzen zersetzt es sich, giebt einen gelben Rauch und ein gelbes, krystallinisches Sublimat.

Xanthin bildet einen gelben, zerfliesslichen Syrup, löst sich in Alkohol, nicht in Aether, setzt beim Kochen mit Salzsäure ein grünes Pulver ab.

Alkanna.

Dieses ist die Wurzel von *Anchusa tinctoria*. Das Pigment wird durch Alkohol oder Aether ausgezogen; es stellt eine harzähnliche, dunkelrothe Masse dar, die in der Wärme erweicht, in Wasser unlöslich ist, sich aber leicht in Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen mit carminrother Farbe auflöst; in ätzenden und kohlensauren Alkalien löst es sich mit blauer Farbe auf, von Zinnchlorür wird es carminroth, von Bleiessig blau, von Eisenvitriol dunkelviolett, von Alaun purpurfarben, von essigsaurer Thonerde violett gefällt.

Alkannaroth, $C_{35}H_{20}O_8$, wird erhalten, wenn die vorher mit kaltem Wasser extrahirte und wieder getrocknete Wurzel mit Alkohol ausgezogen wird; die alkoholische Lösung wird beim Abdampfen grün, indem sich der Farbstoff zersetzt; die Gegenwart einer geringen Menge Säure verhindert jedoch diese Umwandlung; das Alkoholextract wird mit Aether extrahirt und dieser hinterlässt das Pigment als dunkelrothe, harzähnliche Masse, welche gegen die Reagentien das oben angeführte Verhalten zeigt; dieser Stoff reagirt nicht sauer.

Alkannagrün, $C_{34}H_{22}O_8$, welches sich beim Abdampfen der weingeistigen Lösung des rothen Pigments bildet nach der Formel: $C_{35}H_{20}O_8 + 2\,HO = C_{34}H_{22}O_8 + CO_2$; ist grün, amorph, in Alkohol schwer, in Aether leicht löslich.

Safflor.

So nennt man die Blumenblätter von *Carthamus tinctorius;* er enthält ein gelbes in Wasser lösliches, nicht benutztes Pigment, und ein rothes, das *Carthamin*, welches zum Färben verwendet wird.

Gelbes Pigment, $C_{24}H_{15}O_{15}$, ist eine dunkelgelbe amorphe Masse, die sich in Alkohol mit schön gelber Farbe auflöst, beim Abdampfen an der Luft einen braunen Absatz, $C_{24}H_{12}O_{13}$, liefert, und Lakmus röthet.

Carthamin, $C_{14}H_8O_7$, wird erhalten, wenn der durch Wasser vom gelben Farbstoff befreite Safflor mit einer Lösung von kohlensaurem Natron digerirt wird, welches daraus unmittelbar durch Säuren abgeschieden werden kann, am besten durch Citronensäure oder Weinsäure; aus der Alkohollösung setzt es sich in dunkelgrünen krystallinisch scheinenden Rinden ab, ist aber amorph, wird durch Reiben etwas metallglänzend und roth, wenig löslich in Wasser,

besser in Alkohol, gar nicht in Aether, sehr leicht in Alkalien; durch Kochen mit Wasser geht es in einen gelben Körper, $C_{14}H_7O_9$, über, durch Oxydation nach der Formel: $C_{14}H_8O_7 + 3\,O = HO + C_{14}H_7O_9$. Mit Alkalien gekocht bildet es einen andern, gelben, höher oxydirten Körper $= C_{14}H_7O_{10}$.

Blauholz.

Das Campechenholz, von *Haematoxylon campechianum* enthält ausser der Holzfaser: aetherisches Oel, Harz, freie Essigsäure, Alkalisalze und einen krystallisirbaren Stoff, *Haematoxylin*, welches erst durch den Einfluss der Luft in Verbindung mit Basen, besonders Ammoniak, den eigentlichen Farbstoff bildet. Vergl. oben: *Haematoxylin*, S. 578.

Fernambuk- und Brasilienholz.

Diese stammen von *Caesalpinia echinata* und von *Caesalp. Sapan.* Diese Holzarten enthalten ausser dem Faserstoff ein aetherisches Oel von pfefferartigem Geruche, Gerbsäure, Essigsäure, essigsaure und mineralsaure Salze und einen Stoff, *Brasilin*, der durch Oxydation das *Brasileïn* oder den eigentlichen Farbstoff bildet. Vergl. oben Brasilin S. 580.

Sandelholz.

Dasselbe stammt von *Pterocarpus santalinus*. Den Farbstoff extrahirt man aus diesem Holze durch kochenden Alkohol und Ammoniak; er bildet eine weiche, harzähnliche Masse, von braunrother Farbe; diese ist leicht schmelzbar, löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Essigsäure und Alkalien auf. Die essigsaure Lösung schlägt Leimlösung nieder, die alkoholische Lösung wird durch Zinnchlorür purpurfarben, durch Bleizucker violett, durch Quecksilberchlorid scharlachroth gefällt.

Der Farbstoff des Sandelholzes ist eine Säure, Santalsäure, $C_{30}H_{13}O_9 . HO$; sie wird durch Auskochen des aetherischen Extracts mit Wasser (worin sie ungelöst bleibt) erhalten, und durch Niederschlagen ihrer weingeistigen, mit etwas Salzsäure versetzten Lösung durch Wasser gereinigt. Rothes krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether mit rother Farbe; von Alkalien wird sie leicht und zwar mit dunkelvioletter Farbe aufgelöst; auch in Essigsäure und concentrirter Schwefelsäure ist sie löslich. Ihre Salze sind von dunkelvioletter Farbe, ausser denen der Alkalien nicht unlöslich.

Orseille.

Dieselbe wird aus mehrern Flechten, namentlich *Roccella tinctoria*, *Variolaria dealbata* u. a. m. erhalten, findet sich aber nicht schon gebildet darin, sondern wird erst durch Einwirkung von atmosphaerischer Luft und von Ammoniak auf dieselben erzeugt. Man lässt nämlich die zermahlenen und mit faulem Urin und Kalk zu einem Brei zerrührten Flechten einige Zeit an der Luft stehen; nach mehrern Tagen ist die Masse lebhaft violett geworden; man bewahrt sie in feuchtem Zustande auf.

Durch Ammoniak lässt sich aus der Orseille das Pigment ausziehen; in Alkohol ist es mit carminrother Farbe löslich, wenig in Wasser, nicht in Aether; in Alkalien löst es sich mit violetter Farbe und wird daraus durch Säuren als carminrothes Pulver gefällt; dieses Pigment erzeugt sich aus einer in jenen Flechten enthaltenen gelblichweissen krystallinischen Substanz, von süssem Geschmack (*Orcin* genannt) durch Einwirkung von Ammoniak und Sauerstoff.

Wird *Roccella tinctoria* wiederholt mit Alkohol bei + 60° ausgezogen, der Rückstand des alkoholischen Extracts mit Wasser ausgekocht, der in letzterem unlösliche Rückstand mit verdünnter Kalilauge digerirt und diese Lösung mit Salzsäure praecipitirt: so entsteht ein grüngelber Niederschlag, der in Ammoniak gelöst, auf Zusatz von Chlorcalcium roccelsaure Kalkerde und nachher auf Zusatz von Salzsäure *Erythrylin* fallen lässt; dieser Körper, $C_{22}H_{16}O_6$, ist blassgelb, schmilzt bei + 100°, zersetzt sich darüber und ist in Wasser unlöslich, wird aber von Alkalien leicht gelöst.

Die Lösungen des vorerwähnten alkoholischen Extracts in kochendem Wasser scheiden beim Erkalten *Erythrin*, $C_5H_3O_2$, in farblosen, schuppigen Krystallen ab, schmilzt bei 100°, zersetzt sich beim Erhitzen, unlöslich in Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Wird dieser Körper längere Zeit mit heissem Wasser behandelt, so verwandelt er sich in *Amarerythrin, Erythrinbitter*, $C_{22}H_{13}O_{14}$, eine braune extractähnliche Masse, in Wasser und Alkohol, wenig in Aether löslich. Lässt man eine Lösung dieses Körpers monatelang an der Luft stehen, so bilden sich braune, feine, körnige Krystalle von *Telerythrin*, $C_{22}H_9O_{18}$. Die Bildung dieser Körper könnte wohl auf folgende Weise vor sich gehen. *Erythrylin*, $C_{22}H_{16}O_6 - 3\,H + 3\,O =$ *Erythrin*, $C_{22}H_{13}O_9 + 5\,O =$ *Amarerythrin*, $C_{22}H_{13}O_{14} + 3\,H - 5\,O =$ *Telerythrin*, $C_{22}H_{10}O_{19}$.

Mohrrübenpigment.

Die Möhren, *Daucus Carota*, enthalten einen gelbrothen Farbstoff, welcher sehr viel Körper hat und sich besonders dadurch auszeichnet, dass er sauerstoff- und stickstofffrei ist und dem ölbildenden Gase polymer; man hat ihn *Carotin* genannt.

Carotin, C_5H_5: wird der Möhrensaft mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so wird ein eiweissartiger Körper, Fett und die fragliche Substanz gefällt; durch

Kochen mit Kali, nochmaliges Extrahiren mit einer verdünnten Säure und mit Alkohol wird das Carotin gereinigt und dann in Schwefelkohlenstoff gelöst; aus diesem krystallisirt es in kleinen kupferrothen Krystallen, von sehr schwachem Geruch, schwerer als Wasser, schmilzt bei 168⁰ zu einem rothen Liquidum, welches beim Erkalten harzähnlich erstarrt, bei 287⁰ wird es zersetzt; an der Luft erhitzt entzündet es sich und verbrennt ohne Rückstand, unlöslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in Aether und Aceton, am besten in Schwefelkohlenstoff.

Cochenille.

So nennt man die getrockneten Weibchen einer Art von Schildläusen, *Coccus Cacti*, welche von der Nepalpflanze, *Cactus Opuntia*, gesammelt werden. Um den Farbstoff der Cochenille, den *Carmin*, darzustellen, giebt es mehrere Verfahrungsarten; die einfachste ist, dass man die gemahlne Cochenille erst für sich kurze Zeit mit Regenwasser kocht, dann mit etwas Alaun versetzt und von Neuem kocht; die durch feine Siebe gegossene Flüssigkeit setzt nach längerem Stehen den Carmin ab. Dieses Carminroth ist aber keineswegs der reine Farbstoff, sondern es enthält neben dem eigentlichen färbenden Principe, der *Carminsäure*, noch einen harzartigen und einen stickstoffhaltigen Körper.

Der *Carminlack* ist eine Verbindung von Thonerde mit dem Pigment; zu dessen Bereitung digerirt man entweder frisch gefälltes Thonerdehydrat mit einem Cochenilledecoct, oder man kocht die Cochenille mit Alaunlösung und fällt dann durch kohlensaures Kali.

Carminsäure, $C_{28}H_{14}O_{16}$, wird erhalten, wenn das filtrirte Decoct der Cochenille mit neutralem essigsaurem Bleioxyd gefällt und der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die filtrirte Flüssigkeit wieder mit Bleizucker praecipitirt und der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegt wird; der Rückstand der filtrirten Lösung wird mit absolutem Alkohol extrahirt, die Lösung mit carminsaurem Bleioxyd gekocht, dann die Lösung mit etwas Aether zur Fällung der stickstoffhaltigen Substanz versetzt und die filtrirte Flüssigkeit verdunstet. Die reine Carminsäure bildet eine purpurfarbne, zerreibliche Masse, erträgt unzersetzt eine Temperatur von 136⁰, bei höherer Temperatur entwickelt sie rothe Dämpfe, löst sich in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether; die wässrige Lösung röthet Lakmus; aus alkoholischer Lösung wird sie durch Aether nicht gefällt; sie absorbirt an der Luft keinen Sauerstoff; von concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure wird sie unzersetzt aufgelöst, dagegen von Salpetersäure, Chlor und Brom zerstört. Mit Alkalien giebt sie purpurfarbne in Alkohol unlösliche Salze; die Verbindungen mit alkalischen Erden sind purpurfarben, in Wasser unlöslich, mit Thonerde eine prachtvoll carminrothe Verbindung; Zinnchlorür und -chlorid geben keine Niederschläge, aber purpurfarbne Lösungen; essigsaures Bleioxyd, Kupferoxyd, Zinkoxyd und Silberoxyd bewirken purpurfarbne Niederschläge, salpetersaures Bleioxyd, Silberoxyd und Quecksilberoxyd mehr röthliche. Durch Kochen mit Salpetersäure wird die Carminsäure in Oxalsäure und *Nitrococcussäure* verwandelt. (Vergl. *Rufimorinsäure* S. 331).

Nitrococcussäure, $C_{16}H_3N_3O_{16} . 2\,HO$, krystallisirt in rhombischen Tafeln von rein gelber Farbe, färbt die Haut gelb, ist in heissem Wasser viel leichter

als in kaltem löslich, in Aether noch leichter als in Weingeist, löst Zink und Eisen auf, durch Schwefelammonium wird sie zersetzt. Ihre Salze sind sämmtlich in Wasser löslich, die meisten auch in Weingeist, explodiren beim Erhitzen heftig.

Der stickstoffhaltige Körper der Cochenille, $C_{18}H_{11}NO_6$, ist krystallisirbar und vielleicht mit dem *Tyrosin* identisch.

Blutroth.

Das *Haematin*, $C_{44}H_{22}N_3O_6Fe$. findet sich als solches nicht praeformirt im Blute, sondern ist das eisenhaltige, farbige Zersetzungsproduct des Haematokrystallins (s. oben S. 561); man erhält es dadurch, dass man die aus dem Blute durch eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Natron abgeschiedenen Blutkörperchen oder reines Haematokrystallin mit schwefelsäurehaltigem Alkohol kocht, und die vom grauweissen Rückstande abfiltrirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak versetzt; die filtrirte Flüssigkeit setzt beim Verdunsten das Pigment ab.

Das Haematin ist ein schwarzes, beim Trocknen braunroth werdendes Pulver, in Wasser, Alkohol, Aether und Oelen unlöslich, wird aber von schwefelsäure- oder salzsäurehaltigem Alkohol zu einer braunen Flüssigkeit aufgelöst; in Wasser ist das salzsaure und schwefelsaure Haematin unlöslich; von concentrirter Salpetersäure wird es zersetzt; durch Chlorgas und Wasser wird ihm das Eisen entzogen und ein weisser unlöslicher Körper ausgeschieden. Enthalten Wasser, Alkohol oder Aether ein Alkali, so lösen sie das Haematin leicht auf; das Haematin folgt übrigens den Fetten sehr leicht in ihre Auflösung; mit schwefelsaurem Natron zusammengerieben, löst es sich in verdünntem Alkohol auf, beim Erhitzen zersetzt es sich ohne zu schmelzen; beim Verbrennen hinterlässt es eine rothe Asche.

Man kann das Haematin auch *eisenfrei* als rothes Pigment erhalten; lässt man es nämlich einige Zeit mit concentrirter Schwefelsäure stehen und verdünnt mit Wasser, so löst sich unter Wasserstoffentwicklung schwefelsaures Eisenoxydul auf; wiederholt man diese Behandlung, so erhält man *rothes eisenfreies Haematin*, $C_{44}H_{22}N_3O_6$.

Innerhalb des lebenden thierischen Organismus bilden sich oft an Stellen, wo Blut ausgetreten ist und stagnirt, ganz kleine, nur mikroskopisch wahrnehmbare gelbrothe Krystalle, meist schiefe rhombische Säulen, welche noch nicht der chemischen Analyse zugänglich gewesen sind. Man hat diese Substanz Haematoidin genannt; merkwürdig ist, dass diese Substanz sich auch in Galle bildet, die längere Zeit während des Lebens in der Gallenblase verweilt hat.

Gelbe Farbstoffe.

Wau.

Dieses kommt von *Reseda luteola*, deren Stengel und Blätter das Pigment enthalten. Dieses Pigment, *Luteolin*, bildet gelbliche durchscheinende Nadeln, ist sublimirbar, wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether; von Bleioxyd-, Thonerde- und Kupferoxydsalzen wird es gelb gefällt.

Gelbholz.

Von diesem giebt es zweierlei Arten, das eine stammt von *Rhus Cotinus L.* und wird *Fisetholz*, *junger Fustik*, *ungarisches Gelbholz* genannt; das andre stammt von *Morus tinctoria*, *alter Fustik;* dies ist das gewöhnliche Gelbholz. Das letztere enthält zwei gelbfärbende Stoffe, *Morin* (s. S. 580) und Moringerbsäure (s. S. 330).

Gelbbeeren.

Diese stammen von verschiedenen Arten der Gattung *Rhamnus*, namentlich *Rh. infectoria;* man nennt sie auch *Avignonkörner*. Durch Ausziehen der getrockneten Beeren mit Aether erhält man den gelben Farbstoff derselben, das in prachtvoll goldgelben Nadeln krystallisirende *Chrysorhamnin*, $C_{23}H_{11}O_{11}$. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich; allein wird die wässrige Lösung gekocht oder die Alkohollösung verdunstet, so verwandelt es sich unter Aufnahme von Sauerstoff und Wasser in *Xanthorhamnin*.

Das Xanthorhamnin, $C_{23}H_{12}O_{14}$, ist in den ältern Beeren schon fertig gebildet enthalten, ganz amorph, in Wasser und Alkohol mit Olivenfarbe löslich, nicht in Aether.

Quercitron.

Dieses ist die gemahlene Rinde von *Quercus nigra* oder *tinctoria;* um den Farbstoff daraus zu erhalten, wird das wässrige Extract durch Hausenblase von Gerbstoff gereinigt und die Flüssigkeit eingedampft; kleine blassgelbe Schuppen, in Wasser und Alkohol löslich, nicht in Aether; Alkalien färben die Lösungen dieses Pigments dunkler, Zinnchlorür schlägt sie gelbroth, essigsaures Kupferoxyd und Bleioxyd dunkel-

gelb, schwefelsaures Eisenoxyd olivengrün nieder; Alaunlösung färbt schön gelb, giebt aber keinen Niederschlag.

Purree.

Dieser Körper, auch *Jaune indien* oder *Kameelharn* genannt, kommt als Farbedrogue in aussen dunkelbraunen, auf dem Bruch tief orangegelben, nadelförmig krystallinischen Stücken vor, leicht zu zerdrücken, Geruch an Castoreum erinnernd; in Wasser und Alkohol wenig löslich; durch Auskochen mit Wasser wird es immer reiner goldgelb; das Wasser zieht einen braunen Körper aus; in Alkalien ist es mit schön gelber Farbe löslich ohne Ammoniakentwicklung; in Säuren mit gelber Farbe löslich, beim Erkalten scheidet sich eine gelbe krystallinische Säure ab, die *Euxanthinsäure* (man vergl. dieselbe S. 351). Die Hauptmasse dieses Körpers besteht aus euxanthinsaurer Talkerde.

Curcuma.

Dieses ist die Wurzel von *Curcuma longa* und *rotunda;* diese enthält ausser aetherischem Oel, Stärkmehl u. s. w., einen gelben Farbstoff, der sich in Wasser wenig, leicht aber in Alkohol und Aether löst, auch in fetten und aetherischen Oelen; Alkalien lösen es mit brauner, Säuren mit carmoisinrother Farbe auf, von Zinnchlorür wird die alkoholische Lösung röthlich, von Bleizucker braun gefällt.

Der gereinigte Farbstoff, das *Curcumin,* ist amorph, schmilzt bei 40°, enthält keinen Stickstoff.

Saffran.

Dieses sind die *Stigmata* von *Crocus sativus;* sie enthalten ein gelbes Pigment, $C_{20}H_{13}O_{11}$, auch *Polychroit* genannt, welches in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Oelen löslich ist, durch Schwefelsäure lila, durch Salpetersäure grün, durch Pflanzensäuren dunkelroth gefärbt und von Alkalien mit gelber Farbe gelöst wird. Die wässrige Lösung giebt mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen rothen Niederschlag, mit Kupferoxydsalzen einen grünen, Kalk- und Barytwasser gelbe Niederschläge.

Orlean.

Dieser Körper wird aus dem Saamen von *Bixa orellana* dadurch erhalten, dass man diese zunächst zerstampft und in Wasser einweicht, die

Masse alsdann durch Siebe giesst, um den im Wasser aufgeschlemmten Farbstoff von den Saamen zu trennen; hierauf wird die Flüssigkeit eingedampft und der Rückstand an Luft möglichst getrocknet; der Orlean bildet alsdann einen rothen, steifen Teig, oder braunrothe, innen rothgelbe Kuchen. Extrahirt man diese Massen mit Alkohol und behandelt das alkoholische Extract mit Aether, so erhält man nach dem Verdampfen der aetherischen Lösung den Farbstoff als rothbraune, klebrige Masse; in Alkalien löst er sich mit rothbrauner Farbe, von Säuren wird er daraus gelb gefällt; durch concentrirte Schwefelsäure wird er schön indigblau gefärbt, diese Farbe geht aber bald in grün und violett über. Die alkoholischen Lösungen dieses Pigments werden durch Alaun und Bleizucker ziegelroth, durch schwefelsaures Eisenoxyd braun gefällt.

Grüne Farbstoffe.

Saftgrün.

Das Saftgrün oder *Blasengrün* wird aus den reifen Beeren von *Rhamnus catharticus* durch mehrtägige Gährung, Versetzen mit Alaun und Pottasche und Abdampfen bereitet; von Säuren wird es roth, von Alkalien gelb gefärbt.

Blattgrün.

Das *Chlorophyll*, $C_{18}H_9NO_8$, findet sich in den Blättern der meisten Pflanzen; wird das aetherische Extract der Blätter mit Alkohol ausgezogen, der Rückstand des verdunsteten Alkohols in heissem Alkohol gelöst und von dem sich ausscheidenden Wachse abfiltrirt und verdunstet, so bleibt eine dunkelgrüne Masse zurück, aus der concentrirte Salzsäure das reine Chlorophyll auflöst; durch Wasser daraus niedergeschlagen bildet es eine grüne, amorphe Masse, schmilzt nicht bei $+ 200^o$, löst sich in Alkohol, Aether, Oelen und Alkalien mit grüner Farbe; durch Wasserstoff in *statu nascenti* wird es entfärbt, an der Luft stellt sich die grüne Farbe nur unvollkommen wieder her; das im Herbste durch Oxydation roth gewordene Pigment der Blätter wird durch Alkalien wieder grün gefärbt.

In den Flechten findet sich ein anderes grünes Pigment, *Thallochlor*, welches in Salzsäure unlöslich ist.

Braune Farbstoffe.

Rindenbraun.

Das braune Pigment der Baumrinden ist *Phlobaphen*, $C_{20}H_8O_8 . HO$, genannt worden; man gewinnt es, wenn die vorher mit Aether von Fett, Wachs u. dergl. befreiten Rinden mit Alkohol extrahirt und zu der heissen Alkohollösung allmählich Wasser gesetzt wird, wodurch sich das Pigment praecipitirt; es ist eine braune harzähnliche, in Wasser und Aether unlösliche Masse, die in Alkohol und Alkalien sich leicht auflöst.

Gallenbraun.

Dieser Körper, *Cholepyrrhin* oder *Biliphaein* genannt, findet sich nur in der Galle der fleischfressenden Thiere; in grösserer Menge angehäuft kommt er zuweilen in Gallenblasensteinen vor, in denen er meist an Kalk gebunden ist; aus den Concrementen erhält man ihn, wenn man sie mit Wasser und Aether auszieht; der Farbstoff bleibt als dunkelbraune, pulverisirbare Masse zurück; in Wasser und Aether ist er unlöslich; Alkohol wird von ihm schwach gelb gefärbt, in ätzenden Alkalien löst er sich mit hellgelber Farbe auf, die an der Luft allmählich grün wird; durch verdünnte Salpetersäure wird dieselbe Lösung anfangs grün, dann blau, violett, roth und endlich wieder gelb gefärbt. Salzsäure fällt diesen Farbstoff aus der alkalischen Lösung grün.

Der in bereits gestandener Galle oder in der der Herbivoren enthaltene grüne Gallenfarbstoff, *Biliverdin*, ist nach Berzelius völlig identisch mit dem Chlorophyll; er wird entweder aus der vom Schleim befreiten Galle durch Barythydrat oder durch Digestion mit Zinnoxydulhydrat erhalten; schüttelt man den mit Wasser ausgesüssten hellgrünen Niederschlag mit schwefelsäurehaltigem Weingeist, so bildet sich eine grüne Lösung, aus der Wasser den Farbstoff in grünen Flocken praecipitirt; durch Aether von Fett befreit, ist er grün, leicht pulverisirbar, von bitterm Geschmack, in Wasser und Mineralsäuren unlöslich, in Aether schwer löslich, in Aetzkali und Ammoniak mit gelbbrauner Farbe löslich; stickstoffhaltig.

In krankhafter Galle kommen zuweilen (nur mikroskopisch wahrnehmbare) rothgelb gefärbte, längliche, nadelförmige, oder im Zickzack stänglich aufgereihte Krystalle vor, welche man Bilifulvin genannt hat; einer genaueren chemischen Untersuchung waren sie noch nicht zugänglich. Merkwürdig ist, dass diese Massen sich durch Behandlung mit Aether oder durch Eintrocknen allmählich in das oben (S. 627) erwähnte *Haematoidin* verwandeln, welches in allen Menstruis unlöslich ist.

Schwarzes Pigment.

Dieses Pigment, auch *Augenschwarz* genannt, findet sich nicht blos auf der Choroïdea des Auges, sondern auch in den Bronchialdrüsen,

in den Lungen und in pathologischen Producten; man gewinnt es aus ersterer durch Abwaschen und Ausziehen mit Essigsäure; es bildet eine schwarze Masse, die in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Mineralsäuren und concentrirter Essigsäure unlöslich ist; es löst sich in verdünnter Kalilauge und wird daraus durch Salzsäure wieder gefällt; es ist unschmelzbar, verbrennt entzündet mit lebhafter Flamme und hinterlässt fast 10% eisenoxydhaltiger Asche, giebt bei der trocknen Destillation ammoniakalische Producte.

Blaue Farbstoffe.

Lakmus.

Dasselbe wird aus *Lecanora tartarea*, *Roccella tinctoria* und einigen andern Flechten fast wie die Orseille erhalten, nur dass man noch Pottasche, Kreide oder gebrannten Gyps zusetzt und die Masse dann in kleine Würfel formt; das Pigment ist in Wasser und Alkohol löslich, wird bekanntlich durch Säuren geröthet.

Aus dem Lakmus sind 4 verschiedene, eigenthümliche Stoffe ausgezogen worden: *Erythroleïn*, $C_{26}H_{22}O_4$, halbflüssig, carmoisinroth, unlöslich in Wasser, in Ammoniak mit Purpurfarbe löslich; *Erythrolitmin*, $C_{26}H_{22}O_{12}$, glanzlose, krystallinische, tief rothe Körner, wenig in Wasser löslich, leicht in Alkohol und Aether, löst sich in Alkalien mit blauer Farbe auf, jedoch sehr schwer, in Ammoniak gar nicht; *Azolitmin*, $C_{18}H_{10}NO_{10}$ dunkelrothbraunes Pulver, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether gar nicht löslich; mit Alkalien giebt es leicht lösliche, blaue Verbindungen; *Spaniolitmin*, $C_{18}H_7O_{16}$, hellroth, dem Azolitmin sehr ähnlich.

Indigo.

Dieser wird hauptsächlich aus Pflanzen, den Gattungen *Indigofera*, *Isatis* und *Nerium* angehörend, auf folgende Weise bereitet: die in der Blüthe stehenden Pflanzen werden abgeschnitten und in besondern Cisternen mit Wasser übergossen; in der warmen Luft tropischer Klimate geht die Masse sehr bald in eine Gährung über. Die durch diese Gährung gelb gewordene Flüssigkeit wird in eine andre Cisterne abgezapft; in dieser wird die Flüssigkeit mit Schaufeln durchgearbeitet, theils um die Kohlensäure zu entfernen, theils um die Flüssigkeit möglichst mit Sauerstoff in Berührung zu bringen; die Flüssigkeit fängt nun bald an, sich blau zu färben, und setzt blaue Körner und Flocken ab. Der Niederschlag wird mit Wasser ausgekocht, abgepresst und in grössere Stücke oder Kuchen zusammengeknetet und getrocknet.

Der Indigo ist dunkelblau mit einem Stich in's Purpurfarbne, nimmt beim Reiben mit glatten Körpern Kupferglanz an. Er enthält ausser Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Kalk und Talkerde *Indigleim* und ungefähr die Hälfte seines Gewichts an Farbstoffen, nämlich *Indigbraun*, *Indigroth* und *Indigblau*.

Um den Indigleim zu erhalten, behandelt man das Indigpulver mit verdünnter Schwefelsäure, sättigt die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk und dampft ab; aus dem Rückstande zieht man den Leim mit Alkohol aus; letzterer hinterlässt ihn beim Verdunsten als gelbe, durchscheinende Masse, die in Wasser löslich ist und Stickstoff enthält.

Zur Darstellung des Indigbrauns kocht man den vorher mit Säure behandelten Indigo mit Kalilauge, wodurch das Indigbraun aufgelöst wird; durch Schwefelsäure wird daraus das Indigbraun, mit Schwefelsäure verbunden, gefällt; dieser Niederschlag wird nun mit kohlensaurem Baryt und Wasser digerirt, in welchem es sich auflöst und beim Abdampfen eine schwarzbraune, durchscheinende Masse liefert, die mit Säuren in Wasser schwer lösliche, mit Alkalien lösliche Verbindungen giebt; sie ist stickstoffhaltig.

Kocht man den mit Säure und Alkali behandelten Indigo mehrmals mit Alkohol aus, so erhält man eine rothe Flüssigkeit, die beim Abdampfen das Indigroth als schwarzbraunes Pulver oder glänzenden Firniss hinterlässt; dasselbe löst sich wenig in Alkohol und Aether, nicht in Wasser, Säuren und Alkalien; von concentrirter Schwefelsäure wird es mit dunkelgelber Farbe aufgelöst, aus dieser Lösung nimmt Wolle das Pigment völlig in sich auf und färbt sich gelbbraun; in der Wärme schmilzt es und entzündet sich an der Luft; bei der trocknen Destillation wird es zum Theil unverändert sublimirt, zum Theil liefert es aber neben andern Zersetzungsproducten ein weisses, krystallinisches Sublimat.

Das Indigblau, $C_{16}H_5NO_2$, *Indenoxydul*, $C_{16}H_5N + 2\,O$, bleibt nach der Extraction des Indigroths mit Alkohol ziemlich rein zurück; um es vollkommen rein zu gewinnen, muss es durch Umschütteln mit Kalk und Eisenvitriol reducirt werden; das reducirte Indigblau, welches sich im Kalkwasser auflöst, wird schnell filtrirt; darauf lässt man die gelbe Lösung an der Luft sich wieder allmählich oxydiren, was besonders durch Trennung vom Kalk mittelst Salzsäure befördert wird. Auch kann man reines Indigblau erhalten, wenn man 1 Th. pulverisirten Indigo und 1 Th. Traubenzucker mit einem Gemenge von 1½ Th. einer concentrirten Natronlösung und 40 Th. Alkohol mischt und in einer verschlossenen Flasche stehen lässt; nachdem die Flüssigkeit farblos geworden ist, wird sie abgegossen; an der Luft scheidet sich das Indigblau nur allmählich und zwar in mikroskopischen Krystallschuppen aus.

Das reine Indigblau zeichnet sich durch seine tiefpurpurblaue Farbe und den kupferfarbnen Strich aus, verwandelt sich bei 290° in einen purpurfarbnen Rauch und sublimirt sich grossentheils unzersetzt in purpurfarbnen Blättchen und platten Prismen, zum Theil wird es verkohlt; es ist in Wasser,

Alkohol, Aether und Alkalien unlöslich, sehr wenig löslich in kochendem Alkohol; durch Chlor wird es in verschiedne Producte verwandelt, von concentrirter, namentlich rauchender Schwefelsäure mit blauer Farbe aufgelöst; von concentrirter Salpetersäure wird es in Indigsäure und Pikrinsäure verwandelt.

Das Indigblau wird bei Gegenwart von Alkalien oder alkalischen Erden durch leicht oxydirbare Stoffe sehr schnell reducirt.

Solche Stoffe sind schweflige Säure, phosphorige Säure, Eisenoxydul, Zinnoxydul, Schwefelkalium, Schwefelantimon, Schwefelarsen. Ebenso leicht wird das Indigblau auch durch gährende, organische Substanzen desoxydirt.

Am besten erhält man den reducirten Indigo durch Schütteln mit Eisenvitriol, Kalkhydrat und Wasser in einer verschlossenen Flasche; man zieht die klare, weingelbe Flüssigkeit mit einem Heber in eine andre Flasche ab, setzt etwas Essigsäure oder Schwefelsäure zu und verpfropft die völlig gefüllte Flasche.

Der *reducirte Indigo*, $C_{16}H_6NO_2$, *Isatenoxydul*, $C_{15}H_6N + 2\ O$, setzt sich allmählich aus seinen Lösungen in weissen oder weissgrauen Flocken und Krystallschüppchen ab; er ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löst sich in Alkohol und Aether mit gelber Farbe auf; in ätzenden Alkalien oder alkalischen Erden löst er sich auf, wird aber an der Luft sogleich oxydirt; in concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit Purpurfarbe auf.

Das Indigblau wird von rauchender Schwefelsäure unter Wärmeentwicklung zu einer dunkelblauen Flüssigkeit aufgelöst, welche an der Luft allmählich an Intensität der Farbe verliert.

Lässt man 15 Th concentrirte Schwefelsäure auf 1 Th. Indigblau wirken bei 50 bis 60°, so bildet sich *Indigschwefelsäure*, $C_{16}H_4NO + 2\ SO_3$. Lässt man auf 1 Th. Indigblau 8 bis 10 Th. concentrirte Schwefelsäure wirken, so bleibt beim Filtriren auf dem Filter eine purpurrothe Substanz zurück, *Purpurschwefelsäure*, $C_{32}H_{10}N_2O_4 + 2\ SO_3$.

Die Salze dieser beiden Säuren sind von blauer Farbe, das indigblauschwefelsaure Ammoniak ist in Alkohol löslich, das purpurschwefelsaure Salz nicht.

Der Indigpurpur ist dunkelblau, in Wasser etwas löslich.

Um den Indigo auf wollne Zeuge aufzutragen, bereitet man sich entweder durch Reduction desselben oder durch Behandlung mit Schwefelsäure eine Lösung. Im erstern Falle reducirt man entweder durch Eisenvitriol und Kalk (*Vitriolküpe*), oder durch Pottasche, Kalkhydrat und Operment (*Opermentküpe*), oder durch faulenden Harn (*Urinküpe*), endlich auch durch Erhitzen des Indigos mit Waid, Krapp, Pottasche, Kalkhydrat und vielem Wasser bis auf 90° (*warme Küpe*).

Im andern Falle löst man den Indigo in rauchender Schwefelsäure auf und verdünnt sie mit Wasser (*sächsisches Blau*). Wolle nimmt aus dieser Flüssigkeit den sämmtlichen Farbstoff auf; mit Wasser wäscht man daraus den Indigleim aus, löst den Farbstoff in kohlensaurem Kali und fällt daraus durch Schwefelsäure das Indigbraun; die hiervon abfiltrirte blaue Flüssigkeit ertheilt den Zeugen das schönste Blau.

Vom Indigblau ebensowohl als vom reducirten Indigo ist es gelungen, höhere Oxydationsstufen darzustellen, nämlich *Indénoxyd* und *Isaténoxyd*.

Isatin, $C_{16}H_5NO_4$, oder *Indénoxyd*, $C_{16}H_5N + 4O$, wird erhalten, wenn man Indigblau mit einer sehr verdünnten Salpetersäure- oder Chromsäurelösung erhitzt und filtrirt; bei freiwilligem Verdunsten scheidet es sich in dunkelmorgenrothen oder gelbrothen Prismen aus, von starkem Glanze, in kaltem Wasser wenig löslich, in heissem Wasser und Alkohol sehr löslich mit rothgelber Farbe; der Haut ertheilt es einen unangenehmen Geruch, beim Erhitzen wird es zum Theil zersetzt, zum Theil unzersetzt sublimirt, an der Luft verbrennt es mit Flamme; in Wasser und Aether wenig löslich, in Alkohol leicht löslich; mit Chlor verwandelt es sich in Chlorisatin und Bichlorisatin; zu Indigblau hat man es nicht wieder reduciren können.

Durch Behandlung mit Kali in der Hitze wird das Isatin in *Isatinsäure*, $C_{16}H_6NO_5$, verwandelt; auch diese kann von Basen nicht getrennt werden, ohne sich wieder in Isatin zu verwandeln.

Isatyd, $C_{16}H_6NO_4$, *Isatenoxyd*, $C_{16}H_6N + 4O$, wird durch Behandlung einer alkoholischen Lösung des Isatins mit einigen Tropfen Schwefelwasserstoff-Ammoniak erhalten; weisse Schuppen, geruch- und geschmacklos, beim Erhitzen braunviolett werdend, unlöslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol und Aether. Erdmann's *Isatyd* ist *Isaténsesquioxydul*, $C_{16}H_6NO_3$, ein weisses Pulver, welches in siedendem Alkohol sich löst und daraus in Krystallen anschiesst.

Im trocknen Zustande wirkt Chlor weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100° auf *Indigblau*. Leitet man aber längere Zeit Chlor in mit Wasser angerührtes Indigblau, so wird die ganze Masse gelb; unterwirft man diese der Destillation, so geht mit dem Wasser ein in weissen Schuppen erscheinender Körper über:

Chlorindopten, $C_8H_2Cl_2O$; dieses ist dem Stearopten ähnlich, krystallisirt in Blättchen, schmilzt leicht, lässt sich nur mit Wasser ohne Zersetzung destilliren, löst sich in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht auf, fällt daraus beim Erkalten krystallinisch nieder, löst sich leicht in Alkohol, röthet Lakmus, reducirt salpetersaures Silberoxyd nur beim Erwärmen; es hat einen sehr unangenehmen Geruch.

Wird Chlorindopten mit Kalilauge behandelt, so bilden sich 2 neue Körper; das *Chlorindatmid* oder *Trichloranilin*, $C_{12}H_4NCl_3$, welches durch Destillation gewonnen wird; es ist fest, krystallinisch, von kerbelartigem Geruch, röthet Lakmus nicht; die *Chlorindoptensäure*, $C_{12}H_2Cl_3 + HO$, welche an Kali gebunden nach dem Abdestilliren des Chlorindatmids zurückbleibt; weisse Flocken von widrigem Geruche, ist dem Chlorindopten sehr ähnlich, in Wasser unlöslich, röthet Lakmus.

Wird die Flüssigkeit, worin das Chlorindopten abdestillirt worden ist, mit Wasser ausgekocht und heiss filtrirt, so scheidet sich beim Erkalten ein gelbes, krystallinisches Pulver ab, während Salmiak in Lösung bleibt. Das Krystallpulver besteht aus zwei sehr ähnlichen Körpern, die nur durch ihre verschiedne Löslichkeit in Alkohol getrennt werden können; der zuerst aus

der Alkohollösung anschiessende Körper ist *Chlorisatin*, der später anschiessende *Bichlorisatin*.

Chlorisatin, $C_{16}H_4NClO_4$, krystallisirt in vierseitigen, orangefarbnen Prismen oder glänzenden Schuppen, ertheilt der Haut einen unangenehmen Geruch, in kaltem Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, fällt Silbersalze nicht.

Wird das Chlorisatin mit Alkalien behandelt, so bildet sich eine neue Säure, welche aber nicht ohne Zersetzung von Basen getrennt werden kann, die *Chlorisatinsäure*, $C_{16}H_5NClO_5$; will man die Säure durch eine stärkere Säure abscheiden, so fällt Chlorisatin nieder. Bemerkenswerth ist das Blei- und Kupfersalz dieser Säure; versetzt man nämlich das Kalisalz mit essigsaurem Bleioxyd, so entsteht anfangs ein orangefarbner, voluminöser Niederschlag, der aber allmählich zu einem krystallinischen Pulver von prächtig scharlachrother Farbe zusammengeht; schwefelsaures Kupfer bildet anfangs einen braungelben Niederschlag, der sich bald in ein blutrothes Pulver verwandelt.

Behandelt man Chlorisatin mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium, so fällt *Chlorisatyd*, $C_{16}H_5NClO_4$, als ein weisses Pulver nieder; es ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in heissem Alkohol; mit Ammoniak färbt es sich roth. Wird das Chlorisatyd auf 180° bis 200° erhitzt, wo es Wasser abgiebt, so entsteht neben Chlorisatin ein neuer, violetter Körper, *Chlorindin*, welches in Wasser, Alkohol und Salzsäure unlöslich ist, sich aber in Kalilauge mit gelblicher Farbe auflöst. Mit Kali behandelt liefert das Chlorisatyd Chlorisatinsäure und einen neuen, dem Chlorindin sehr ähnlichen Körper.

Bichlorisatin, $C_{16}H_3NCl_2O_4$, ist dem Chlorisatin sehr ähnlich, nur etwas lichter gefärbt und löst sich viel leichter in Wasser und Alkohol.

Wird das Bichlorisatin mit Alkalien behandelt, so bildet es ebenfalls eine Säure, die aber durch Säuren getrennt werden kann, die *Bichlorisatinsäure*, $C_{16}H_4NCl_2O_5$; ist gelb, durch Kochen wird sie wieder in Bichlorisatin verwandelt; das Bleisalz der Säure ist gelb und wird nicht roth, das Kupferoxydsalz ist anfangs schmutzig gelb und verwandelt sich allmählich in carminrothe Körner.

Auch das Bichlorisatin wird durch Schwefelwasserstoff in eine entsprechende Verbindung, *Bichlorisatyd*, $C_{16}H_4NCl_2O_4$, verwandelt, welches in seinen Eigenschaften dem Chlorisatyd sehr ähnlich ist und, mit Kali behandelt, die *Bichlorisatydsäure* giebt. Das *Bichlorindin* gleicht ganz dem Chlorindin.

Behandelt man eine alkoholische Lösung von Chlorisatin mit Schwefelwasserstoff, so scheidet sich ein weisser Niederschlag ab, *Sulphochlorisatin*, $C_{16}H_5NClS_5$.

Werden Chlorisatin oder Bichlorisatin in Alkohol gelöst und mit Chlor behandelt, so bildet sich (auf die wässrige Chlorisatinlösung wirkt Chlor durchaus nicht weiter ein) auf dem Boden der Flüssigkeit eine ölige Schicht mit eingemengten glänzenden Blättchen; Weingeist löst das Oelige auf und lässt die Blättchen, *Chloranil*, zurück; die ölige Masse hinterlässt nach dem Verdunsten einen Rückstand, der beim Erhitzen harzartig wird, während *gechlortes Chlorindopten* überdestillirt; dieses bildet prisma-

tische Krystalle, mit Kali giebt es eine dem chlorindoptensauren Kali ganz ähnliche Verbindung; es ist ohne Stickstoff und Wasserstoff, besteht nur aus Chlor und Kohlenstoff = $C_{12}Cl_5O$.

Chloranil, $C_6Cl_2O_2$, bildet blassgelbe Schüppchen von metallischem Glanze; bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es sich unverändert, ohne zu schmelzen, seine Dämpfe sind gelb; in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich, in siedendem Alkohol löst es sich leicht und schiesst daraus in gelbglänzenden, irisirenden Blättchen an; ohne Reaction auf Pflanzenfarben.

Wird Chloranil mit verdünnter Kalilauge behandelt, so löst es sich mit Purpurfarbe auf; hieraus krystallisirt beim Verdunsten ein Kalisalz, aus welchem die *Chloranilsäure*, $C_6ClO_3 + HO$, in röthlich weissen, glimmerartig glänzenden Blättchen ausgeschieden wird; sie ist in reinem Wasser mit schön violettrother Farbe löslich, durch Zusatz einer Mineralsäure wird sie daraus wieder niedergeschlagen.

***Chloranilammon*, $C_6ClO_3 + H_3N$, bildet sich, wenn Ammoniak auf Chloranil einwirkt; es bildet glänzende, kastanienbraune Krystalle mit 4 At. Wasser. Durch Salzsäure oder Schwefelsäure wird aus Chloranilammon das Chloranilam, $C_{12}Cl_2O_6 + H_3N$, in grossen, demantglänzenden, schwarzen Nadeln ausgeschieden; zerrieben ist dasselbe dunkelviolett, in Wasser und Alkohol mit violettrother Farbe löslich; beim Erhitzen zersetzt es sich und verkohlt.**

Wird Indigblau bei 150° mit Aetzkalilösung gekocht, so wird das Pulver in eine braunrothe Salzmasse verwandelt, die, durch eine Säure zersetzt, eine neue Säure, *Chrysanilsäure*, $C_{28}H_{10}N_2O_5 + HO$, giebt; sie bildet kermesbraune Flocken, in Wasser wenig löslich, färbt dieses jedoch gelb; in Alkohol löst sie sich mit rothgelber Farbe auf. Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren färbt sich die Chrysanilsäure blauroth und zerfällt in zwei neue Körper, nämlich einen unlöslichen, blauschwarzen, indifferenten Körper und eine aufgelöst bleibende Säure.

Anthranilsäure, $C_{14}H_6NO_3 + HO$: diese ist krystallinisch, farblos, von säuerlichem Geschmack, in kaltem Wasser schwer löslich; von heissem Wasser, Alkohol und Aether wird sie leicht aufgelöst; bei 145° lässt sie sich unzersetzt sublimiren; über diese Temperatur erhitzt, zerfällt sie in Kohlensäure und Anilin, $C_{14}H_6NO_3 + HO = 2\,CO_2 + C_{12}H_7N$. Vergl. S. 386.

ZERSETZUNGSPROCESSE ORGANISCHER KÖRPER.

In der bisherigen Darstellung der Chemie, der anorganischen sowohl als der organischen, haben wir fast nur mit den physischen Eigenschaften und chemischen Facultäten der einzelnen Stoffe zu thun gehabt, und obgleich wir ihr gegenseitiges Aufeinanderwirken vielfach berücksichtigt, ja gerade dieses als die wesentliche, integrirende Qualität chemischer Stoffe erkannt haben, so wurde dabei doch immer die Beziehung auf einen einzelnen Stoff und sein specifisches Verhalten zu andern festgehalten, weniger aber die Aufeinanderfolge der Erscheinungen und ihre causale Verknüpfung in Betracht gezogen. Während wir bisher nur eine Naturgeschichte der qualitativ verschiedenen Materie, eine Beschreibung ihrer wesentlichen und unwesentlichen Eigenschaften gegeben haben, bietet uns das Studium der Processe, d. h. der Complexe, einander zeitlich (nicht räumlich) folgenden chemischen Erscheinungen auch eine chemische Naturlehre, eine chemische Dynamik, d. h. wir treten aus der nüchternen Anschauung der palpabeln Eigenschaften der Materie heraus, um den Wechsel der chemischen Erscheinungen in seinem ganzen Ablaufe und seinem ursächlichen Zusammenhange zu erforschen. Wir gelangen aber somit an die Stelle der Chemie, wo eigentlich das Bereich ihrer Hypothesen beginnt; denn den ursächlichen Zusammenhang solcher Vorgänge, die logische Aufeinanderfolge der Erscheinungen erfassen wir nicht durch unmittelbare Anschauung, sondern wir erschliessen sie durch subjective Vereinigung der einzelnen sinnlich percipirten Objecte; wir sehen die chemischen Bewegungen nicht, sondern

wir beurtheilen sie nur nach den Resultaten der Veränderungen, die in und an der Materie vorgingen. Die Beschaffenheit der Endproducte solcher Vorgänge giebt uns nur die Unterlage zur Beurtheilung dieser selbst. Das Studium der Zersetzungsproducte organischer Körper dient daher hauptsächlich zur Begründung einer chemischen Bewegungslehre, und in ihm findet die wissenschaftliche Chemie ihre Basis; es bildet den eigentlichen Schlussstein der Chemie. Haben wir die einzelnen Zersetzungsproducte meist schon bei ihren Mutterstoffen kennen gelernt, so bleibt uns hier nur übrig, die verschiednen Erfolge der chemischen Vorgänge zu combiniren und, von dem einzelnen Falle abstrahirend, in einer chemischen Gleichung das Resultat unsrer Abstraction auszudrücken. War daher in der descriptiven Chemie von einer Verschiedenheit der Meinung, die übrigens leicht zu erledigen war, nur selten die Rede, so treffen wir hier auf die verschiedensten Ansichten, die oft nur von der subjectiven Anschauung bedingt sind. Die chemische Bewegungslehre ist indessen noch nicht so ausgebildet, dass, wie in der Physik, von einem Punkte aus alle Erscheinungen ursächlich abgeleitet d. h. erklärt und, wie in jeder ausgebildet exacten Disciplin, auf bestimmte arithmetische Functionen zurückgeführt werden können.

Indem wir aber den Modus der Umwandlungen organischer Körper bei der Fäulniss und Verwesung, bei der trocknen Destillation oder bei Einwirkung verschiedner chemischer Stoffe näher untersuchen, dürfen wir uns wohl der Hoffnung hingeben, einen tiefern Blick in das Triebwerk der organischen Processe im belebten Körper und in die Wirkungsweise jenes so complicirten Chemismus thun zu können. Wenn wir uns aus den Processen allmählicher Rückbildung organischer Materie einen Schluss auf deren Heranbildung erlauben, so geschieht dies mit demselben Rechte, mit dem wir aus den Gesetzen des Falles die des Wurfs deduciren.

Es giebt aber kein Vorwärts und kein Rückwärts in der unendlichen Natur; denn alle Erscheinungen bewegen sich in einem Kreise ohne Anfang und Ende, und die willkürliche Bezeichnung einer Hinaufbildung anorganischer Stoffe zu organischer Materie durch vitale Kräfte hat um so mehr an Halt verloren, je mehr es in neuerer Zeit gelungen ist, aus einfacher constituirten Stoffen sehr complicirte Körper von hohem Atomgewichte künstlich herzustellen.

Dieser Theil unsrer Disciplin bildet also die eigentliche chemische Physiologie, die sich auf's Innigste an die allgemeine Physiologie der Bil-

dung und Rückbildung, des Wachsthums, der Ernährung und Ausscheidung belebter Wesen anschliesst. Aus dem Studium der chemischen Bewegungen sind die Theorien der organischen Radicale, der Typen, der Substitution u. dergl. hervorgegangen, Theorien, deren wir bereits im Eingange der organischen Chemie (S. 247 ff.) Erwähnung thun mussten, und die in dem Folgenden theils ihre Bestätigung, theils ihre Widerlegung erfahren werden.

Zersetzungsprocesse durch atmosphaerische Einflüsse.

Ohne unser Zuthun sehen wir täglich organische Substanzen mancherlei Umwandlungen, ja vollkommene Zerstörungen erleiden; der Sprachgebrauch hat solchen scheinbar spontanen Umwandlungs- oder Zersetzungsprocessen den Namen *Fäulniss* und *Gährung* ertheilt. Eine nähere Untersuchung solcher chemischen Vorgänge hat zunächst erwiesen, dass dieselben nichts weniger als freiwillig zu nennen und nicht etwa von dem Schwinden einer organischen oder vitalen Kraft abzuleiten sind, sondern dass sie wesentlich bedingt und erregt werden durch gewisse atmosphaerische Einflüsse, namentlich durch den Sauerstoff der Luft, durch eine gewisse Menge Wasser und durch eine angemessene Temperatur. Es ergab sich aber zugleich hieraus, dass der Sprachgebrauch oft die analogsten Processe gewaltsam von einander getrennt hatte; denn man bezeichnete z. B. die Umwandlung des Alkohols in Essigsäure und Wasser mit dem Namen einer eigenthümlichen Gährung und stand an, der Zersetzung des Gerbstoffs in Gallussäure und Kohlensäure denselben Namen beizulegen. Die Umwandlung der Holzfaser in Kohlensäure und Kohlenwasserstoff unter Wasser, die Zersetzung ebenderselben in Ulmin, Wasser und Kohlensäure an der Luft nannte man Fäulniss und scheute sich, die Zersetzung der wasserhaltigen Blausäure in Ameisensäure und Ammoniak, die des Cyans mit Wasser in Oxalsäure und Ammoniak eine Fäulniss, die Umwandlung des flüchtigen Bittermandelöls an der Luft in Benzoësäurehydrat eine Verwesung zu nennen. Man unterschied die freiwillige Zersetzung des Käsestoffs von der des Harnstoffs, und die des Harnstoffs von den freiwilligen Zersetzungen anorganischer Körper, des Wasserstoffhyperoxyds, der Nitroschwefelsäure u. s. w. Schon aus diesen Beispielen geht hervor, dass der Begrenzung jener Begriffe kein wissenschaftliches, kein logisches

Moment zu Grunde lag. Man hätte sich daran erinnern sollen, dass unter gleichen Bedingungen gleiche Gesetze gelten; denn die Zersetzungen der organischen Körper sind nur verschieden nach der Art ihrer Zusammensetzung und der Art oder dem Grade der auf sie einwirkenden atmosphaerischen Agentien.

Man hat nun nach diesen Untersuchungen den oben genannten, in der Chemie einmal eingebürgerten Worten folgende Begriffsbestimmungen untergelegt.

Fäulniss heisst die Zersetzung eines feuchten Körpers, wobei dessen Elementaratome sich unter einander auf eine neue Weise nach verschiednen Anziehungen gruppiren und wobei Wasser theils aufgenommen, theils zersetzt wird.

Man hat gewöhnlich angenommen, dass nur die organischen Substanzen der Fäulniss fähig seien; allein es ist schon oben (S. 242) dargethan, wie unrichtig diese Behauptung ist; sie muss uns aber um so unrichtiger erscheinen, wenn wir erfahren, dass unter der grossen Menge organischer Körper nur eine sehr geringe Zahl derselben wirklich der Fäulniss fähig ist; denn ausser den doch sehr zweifelhaft organischen Körpern, wie Cyan und Blausäure (wobei unter andern Producten Harnstoff, Oxalsäure, kohlensaures Ammoniak entsteht), sind es eigentlich nur die Proteïnkörper und einige ihrer Derivate, welche im reinen d. h. unvermengten Zustande unmittelbar durch atmosphaerische Einflüsse zu Zersetzungen disponirt werden. So gering die Zahl dieser Substanzen ist, so allgemein sind sie doch in den organischen Reichen verbreitet, und sie sind es, die andre, für sich nicht fäulnissfähige, Substanzen zu einer entsprechenden Zersetzung oder Umwandlung mit fortreissen. Solche stickstoffhaltige Körper, welche indem sie selbst in Zersetzung begriffen sind, andre in einen entsprechenden Zustand versetzen, nennt man Fermente.

Verwesung ist die Zersetzung feuchter organischer Körper unter reichlichem Zutritt von atmosphaerischem Sauerstoff; der letztre vereinigt sich in diesem Falle anfangs nur mit dem Wasserstoff der organischen Substanz und bildet freies Wasser; zurück bleibt das Oxyd einer Kohlenwasserstoffverbindung, welche aber meist zugleich Kohlensäure verliert; der Sauerstoff dieser rührt aber nicht aus der atmosphaerischen Luft her, sondern es ist der vorher gebundene Sauerstoff, der sich mit dem Kohlenstoff der Substanz zu Kohlensäure vereinigt hat; zurück muss alsdann ein sehr kohlenstoffreicher Körper bleiben.

Atmosphaerischer Sauerstoff kann sich mit dem Kohlenstoff einer Substanz nur dann erst verbinden, nachdem deren Wasserstoff vollständig oxydirt ist.

Unter Veränderung der äussern Verhältnisse kann ein faulender Körper in Verwesung und ein verwesender in Fäulniss übergehen. Den gemischten Process, durch welchen organische Substanzen bei mangelhaftem Luftzutritt und Abwesenheit von Wasser sich nach der Art beider erwähnten Processe zersetzen, nennt man Vermoderung.

Obgleich der Sprachgebrauch den Begriff: Gährung weit enger begrenzt und eigentlich nur auf wenige bestimmte Processe beschränkt hat, so lässt sich dieser Begriff doch einigermassen logisch formuliren, wenn wir ihn auf die Fälle beschränken, wo eine an sich nicht fäulnissfähige, *chemisch reine (nicht anderweit gemengte)* Substanz unter Vermittlung eines der oben erwähnten *Fermente* einem bestimmten Zersetzungsmodus folgt, der zugleich eine *grössere Zeitdauer* in Anspruch nimmt.

Man hat auf die Zeitdauer, welche zur Vollendung eines Gährungsprocesses nothwendig ist, einen besondern Werth gelegt, und in der That springt dieser Umstand um so mehr in die Augen, da wir bei den meisten chemischen Operationen die Processe fast blitzähnlich schnell verlaufen sehen, während der Ablauf jedes Gährungs- oder Fäulnissprocesses gewöhnlich längere Zeit und mehr als 24 Stunden, ja zuweilen Monate in Anspruch nimmt. Indessen kann dieses Moment keineswegs etwa dazu dienen, den Begriff der Gährung wirklich logisch festzustellen; denn viele andere chemische Processe, unter denen wir nur die Bildung der verschiednen Aetherarten und Aethersalze nennen, bedürfen ebenfalls längerer Zeit zu ihrer Vollendung.

Dem Herkommen nach bedient man sich des Ausdrucks Gährung gewöhnlich nur in Bezug auf eine einzelne chemische Substanz, wie Zucker, Alkohol, Milchsäure u. s. w., ohne Rücksicht auf etwaige Beimengungen; allein damit die *allmähliche Umwandlung einer solchen einfachen Substanz* den Namen Gährung verdiene, ist noch nothwendig, dass dieselbe nicht für sich allein, sondern nur unter Vermittlung eines stickstoffhaltigen Körpers, des oftgenannten *Fermentes*, vor sich gehe. Deshalb kann auch die allmähliche Umwandlung des flüchtigen Bittermandelöls an der Luft in Benzoësäure nicht füglich eine Gährung genannt werden, so analog dieser Process auch der Essiggährung ist.

Man sieht aber leicht ein, dass trotzdem der Begriff Gährung ein ziem-

lich vager, ein rein willkürlicher ist. Uebrigens ist die Zeit sicher nicht mehr fern, wo man, wenn auch der Ausdruck Gährung noch gebraucht werden wird, von einer Betrachtung dieses Gegenstandes als einer besondern Classe von Processen völlig absehen wird. Wir behandeln in dem Folgenden eine Milchsäure-, Buttersäure-, Bernsteinsäure-, Essigsäuregährung; mit gleichem Rechte sollte man eigentlich schon jetzt eine Ameisensäure-, Baldriansäuregährung u. s. w. unterscheiden und wird später noch eine unzählige Menge andrer Gährungsarten in das System aufnehmen müssen, z. B. die grosse Reihe jener homologen Körper, die wir theils unter den organischen Säuren, theils unter den Halidbasen kennen gelernt haben. Bilden doch diese Körper in ihren vielfachen Beziehungen zu einander bereits ein grosses Netzwerk, ausgebreitet über einen grossen, den interessantesten Theil der organischen Chemie. Die Essigsäuregährung wird nur ein einzelnes Beispiel einer Umwandlungsform darstellen, welche sämmtlichen Hydraten der Halidbasen gemein ist; sie wird aufgehen in der generellen Bezeichnung des Processes: $C_nH_{n+1}O . HO + 2 O = C_nH_{n-1}O . HO + 2 HO$. Dagegen sind die Weingährung, die Milchsäure- und die Buttersäuregährung nur verschiedne Umwandlungsformen einer und derselben Substanz.

Fassen wir zuerst die Fäulnissprocesse im Allgemeinen in's Auge und betrachten erst nach diesen die an sich genauer erforschten Gährungsvorgänge.

Verwesung. Fäulniss. Vermoderung.

Bedingungen: *a*) Eine Temperatur über dem Gefrierpunkte Unter diesem Punkte findet keine Art von Zersetzung statt; am vollkommensten erhalten sich alle organischen und organisirten Substanzen unter 0°; die Cadaver vorweltlicher Thiere haben sich Jahrtausende hindurch unversehrt im Polareise erhalten. Wenig über dem Frostpunkte sind kaum Spuren von Zersetzung bemerkbar; erst über 10° nehmen Fäulniss und Verwesung ihren Anfang, haben einen schnellen Fortgang und ein schleuniges Ende.

b) Gegenwart von Wasser. Die Fäulniss im engern Sinne des Worts kann nur unter Wasser stattfinden, indem dieses den reichlichen Zutritt von Sauerstoff verhindert und selbst in die Zersetzung mit eingeht. Allein auch bei der Verwesung ist die Gegenwart von Wasser unbedingt

nothwendig. Daher schützt man organische Körper vor allerlei Zersetzung wenn man ihnen alles Wasser entzieht, sei es durch Austrocknen bei gelinder Wärme oder im Luftzuge, oder wenn man Körper anwendet, die, das Wasser der organischen Substanz anziehend, die Einwirkung der Feuchtigkeit auf dieselbe verhindern. Auf letztre Weise mag es geschehen, dass Alkohol, Zucker, Kohle und Salze, wie Kochsalz, Salpeter u. dergl., *fäulnisswidrig*, *antiseptisch* wirken.

c) Zutritt von atmosphaerischer Luft. Die Gegenwart von Sauerstoff ist unbedingt nothwendig, um die der *Verwesung* eigenthümlichen Eigenschaften hervorzubringen; ist doch die Verwesung nichts Andres, als ein langsamer Oxydationsprocess, eine unmerkliche Verbrennung. Es scheint zwar, als ob zur *Fäulniss* der Luftzutritt nicht erforderlich sei, ja als ob derselbe sogar durch Umhüllung der organischen Substanz mit Wasser verhindert werden müsste; allein man hat noch keinen Körper in *Fäulniss* übergehen sehen, der vorher nicht durch eigne theilweise *Verwesung* oder durch Berührung mit einer verwesenden Substanz zur Zersetzung disponirt worden wäre.

Der Sauerstoff scheint den ersten Anstoss zu geben, um eine Störung im Gleichgewichte der in der organischen Substanz zusammengruppirten Molecüle einfacher und zusammengesetzter Art hervorzubringen. Körper, die entweder auf mechanische Weise den Luftzutritt verhindern, z. B. Wachs, Fett, Harz, Kalkbrei, oder solche, die den hinzutretenden Sauerstoff binden, seien sie fest oder gasförmig, z. B. Stickstoffoxyd, schweflige Säure, Schwefelblumen, Eisenfeilspäne, pflegen daher zur Erhaltung organischer Substanzen angewendet zu werden. *Verwesung und Fäulniss* werden von organischen Substanzen abgehalten, wenn dieselben in hermetisch verschlossenen Gefässen kurze Zeit bis zu wenigen Graden über den Siedepunkt des Wassers erhitzt werden (Appert's Methode): es tritt hier keine Verwesung ein, da der im Gefässe enthaltene, gasige Sauerstoff bei jener Temperatur mit der organischen Substanz verbunden und so unfähig gemacht wird, die *Verwesung* und *darauf folgende Fäulniss* der organischen Substanz einzuleiten.

In *sauerstofffreien Luftarten* geht die Verwesung in Fäulniss oder Vermoderung über; die Gase selbst dienen dabei oft mit zur Erzeugung neuer Verbindungen.

d) Berührung mit bereits in Verwesung begriffenen Körpern. Es ist bereits oben gezeigt worden, dass die meisten organischen

Körper nicht fäulnissfähig sind, sondern nur unter Vermittlung eines fäulnissfähigen und bereits in Zersetzung begriffenen Stoffs, wie die Proteïnkörper und deren Derivate sind, einem solchen Zersetzungsprocesse unterliegen können.

Sowie der Wasserstoff bei seiner Verbrennung, wenn er mit Stickstoff gemengt ist, denselben zu gleicher Verbindung mit Sauerstoff bestimmt, sowie das mit Silber legirte Platin schon in reiner Salpetersäure wie das Silber allein aufgelöst wird, sowie das sich zersetzende Wasserstoffhyperoxyd die Oxyde der edeln Metalle zu gleicher Sauerstoffabgabe anregt: so ruft erst ein bereits verwesender Körper in vielen andern eine ähnliche chemische Action, eine ähnliche Zersetzung, Verwesung oder Fäulniss hervor (Liebig).

Daher verwandelt sich Harnbenzoësäure in faulendem Pferdeharn sehr bald in reine *Benzoësäure* und andre Producte, Harnstoff in sich zersetzendem Urin, oder wenn er in gährenden Zuckerflüssigkeiten aufgelöst ist, in *Kohlensäure* und *Ammoniak*, Amygdalin unter ähnlichen Verhältnissen in *Blausäure*, Zucker und Bittermandelöl, Salicin in Saligenin und Zucker, Asparagin in *Asparaginsäure*, *Ammoniak* u. dergl. m.

Weshalb jene Proteïnkörper besonders befähigt sind, andre Substanzen zu solchen Zersetzungen anzuregen, ist leicht einzusehen; denn sie selbst sind zur Zersetzung sehr geneigt, theils weil sie selbst sehr zusammengesetzt sind, weil die grosse Anzahl ihrer locker zusammengehaltenen Molecüle leichter einen Anstoss zur Veränderung der gegenseitigen Lage erhält, theils weil ihre Elemente noch mannigfaltigern Anziehungen unter einander folgen als die der stickstofffreien Körper.

Die stickstoffhaltigen Substanzen, wie Muskelfleisch, Eiweiss, Schleim, Gehirn, Galle, Urin, sind Gemenge mehrerer Substanzen, so dass in ihnen um so leichter die mannigfachen Verwandtschaften der verschiedenartigen, zusammengesetzten und einfachen Grundlagen rege werden müssen. Deswegen sind auch Flüssigkeiten, die mehr als eine organische Substanz und namentlich eine stickstoffhaltige enthalten, um so geneigter zur Verwesung und Fäulniss. Darum lassen sich Cadaver auch schon länger aufbewahren, wenn die Gefässe derselben mit reinem Wasser ausgespritzt worden sind, da durch Entfernung des sich so leicht zersetzenden Blutes die übrigen Theile vor dem schnellen Eintritt einer gleichen Metamorphose bewahrt werden.

Aus dieser Ursache mag wenigstens zum Theil auch der Grund herzuleiten sein, weswegen starkem Luftzuge ausgesetzte Substanzen weniger

leicht in Verwesung übergehen, da hierdurch die gebildeten Zersetzungsproducte weggeführt oder alsbald zerstört werden; auf letztere Weise muss auch die antiseptische Wirkung des Chlors, Chlorkalks und der Chromsäure zu erklären sein. Einen ähnlichen Grund mag die fäulnisswidrige Kraft einiger Substanzen haben, wie Mineralsäuren, Holzessig, Gerbstoff, arsenige Säure, Quecksilberchlorid, salpetersaures Silberoxyd, Zinnchlorür u. a. m. Diese Körper, selbst in geringen Mengen angewandt, verhindern wohl zunächst die Metamorphose einiger in einem Körper enthaltenen, leicht zersetzbaren Substanzen, indem sie sich mit diesen chemisch verbinden und ihre Elemente auf gleiche Weise zusammenhalten, wie die Elemente der Salpetersäure, Unterschwefelsäure und vieler andern Säuren nur durch die Gegenwart von Wasser oder einer Base zusammengehalten werden können. So verhindert man auch die Zersetzung von Pflanzensäften dadurch, dass man die in ihnen enthaltenen stickstoffreichen Körper durch Fällung oder Coagulation daraus entfernt.

Bei genauerer Untersuchung des Fäulnissprocesses ergiebt sich nun auch, dass, sobald das Gemisch nur einige Communication mit der Atmosphaere hat, in demselben stets vegetabilische oder animalische Organismen durch das Mikroskop wahrzunehmen sind; ja man hat das Auftreten von Infusorien und zwar von Vibrionen als wesentliche Bedingung der Fäulniss ansehen wollen: allein da diese Thierchen als organische und organisirte Körper doch endlich selbst wieder hinwegfaulen, so schien trotz der täglichen Erfahrung, die solche Thierchen stets in faulenden Stoffen nachweisen lässt, jene Ansicht noch einer Modification zu bedürfen. Helmholtz hat nun durch schlagende Versuche dargethan, dass jene Thierchen, die Vibrionen, die Fäulniss an sich nicht nur sehr beschleunigen, sondern dass sie diesen Process auch wesentlich modificiren, dass sie aber keineswegs die alleinigen Erreger der Fäulniss sind. *Faulige Effluvien sind hiernach die eigentlichen Erreger der Fäulniss, während durch das Auftreten der Vibrionen die Art der Zersetzung wesentlich verändert wird.*

Helmholtz brachte eine fäulnissfähige Flüssigkeit in ein Gefäss, dessen Oeffnung mit einer Blase verschlossen wurde; hierauf erhitzt bis + 100° und mit der verschlossenen Oeffnung in eine faulende Flüssigkeit getaucht konnte die fäulnissfähige Flüssigkeit mittelst Endosmose durch die Blase wohl faulige Effluvien, aber keine Vibrionen aufnehmen; die Fäulniss trat hier in der so abgeschlossenen Flüssigkeit in der That eben so schnell ein, als wenn sie mit dem faulenden Gemisch in unmittelbarer Berührung gewesen wäre; allein das Ansehen der auf diese Weise (ohne Zutritt von Vibrionen) faulenden Masse war ein ganz andres als bei der gewöhnlichen Fäulniss. Die Flüssigkeit blieb vollkommen klar, Fleischstücke zerflossen nicht zu Brei, wurden consistenter

und behielten selbst die Querstreifung der Muskelprimitivbündel bei; von Vibrionen oder mikroskopischen Pflänzchen war nichts zu entdecken.

Manche Stoffe, z. B. Blausäure, zersetzen sich auch in ausgeglühter Luft ohne Zutritt von Effluvien oder Infusorien.

Process. Die Natur jener Processe, die man mit den Namen: *Verwesung*, *Fäulniss*, *Vermoderung* belegt hat, ist im Wesentlichen schon oben angedeutet worden. Es versteht sich von selbst, dass die Art und die Menge der Zersetzungsproducte verschieden sein müssen, nicht nur nach den Verhältnissen, unter welchen die Metamorphose selbst vor sich geht, sondern auch nach der Verschiedenheit der Zusammensetzung einer jeden organischen Substanz; jedoch lässt sich im Allgemeinen dem Obigen etwa noch Folgendes hinzufügen.

Bei der Verwesung stickstofffreier organischer Körper verbindet sich zunächst ein Theil Wasserstoff derselben mit Sauerstoff aus der atmosphaerischen Luft zu Wasser; hierauf vereinigt sich entweder ein Theil Kohlenstoff mit einem entsprechenden Theile des in der organischen Substanz gebundenen Sauerstoffs und entweicht als Kohlensäure, oder es tritt ein Theil Sauerstoff aus der atmosphaerischen Luft noch an die organische Substanz und bildet eine höhere Oxydationsstufe. Ein Beispiel der letztern Art ist die Umbildung des Alkohols in Essigsäure; auf die erstere Weise geht die Verwesung des Holzes von Statten.

2 Aeq. Cellulose $= C_{48}H_{42}O_{42}$ zerfallen durch 14 At. Sauerstoff aus der Atmosphaere in 1 Aeq. Ulminsäure $= C_{40}H_{14}O_{12}$, 8 Aeq. Kohlensäure $= C_8O_{16}$ und 28 At. Wasser $= H_{28}O_{28}$.

Bei der Verwesung vegetabilischer Substanzen findet oft eine so schnelle und heftige Sauerstoffabsorption statt, dass durch die Verdichtung des Sauerstoffs sich die Temperatur bedeutend erhöht, ja sich bis zur Selbstentzündung steigern kann, wie man dies schon oft bei feuchtem Heu, Mehl u. s. w. beobachtet hat.

Bei der Fäulniss stickstofffreier Körper wirken blos die Elemente der organischen Substanz selbst, sowie die des Wassers nach ihren verschiednen chemischen Anziehungen auf einander; der Kohlenstoff theilt sich hierbei meist in den Wasserstoff und Sauerstoff der organischen Substanz und des Wassers; es entstehen hierdurch neben Kohlensäure verschiedne Kohlenwasserstoffverbindungen oder Oxyde derselben. Ein Beispiel dieser Art von Zersetzung bietet wiederum die Fäulniss der Holzfaser dar.

1 At. Cellulose zersetzt sich mit 3 At. Wasser in 12 At. Kohlensäure und 12 At. Sumpfluft.

1 At. Cellulose	$= C_{24}H_{21}O_{21}$	12 At. Kohlensäure	$= C_{12}\ O_{24}$
3 At. Wasser	$= \quad H_3\,O_3$	12 At. Sumpfluft	$= C_{12}H_{24}$
	$C_{24}H_{24}O_{24}$		$C_{24}H_{24}O_{24}$.

Bei unvollkommnem Luftzutritt und Mangel an Wasser findet *Vermoderung* statt; einem solchen Processe sind z. B. die unter der Erdoberfläche verschütteten Vegetabilien unterworfen; die Bildung der Steinkohlen und Braunkohlen hat in einer Vermoderung jener ungeheuren Gewächse der Vorwelt ihren Grund; bei vielen dieser organischen Massen mag im Anfange der Zersetzung Zutritt von Sauerstoff stattgefunden haben, und nach dem Gesetze der Verwesung der Substanz eine Menge, wo nicht aller Wasserstoff entzogen worden sein; später erst erzeugten sich vielleicht unter Mithülfe einer höhern Temperatur jene Massen von Kohlensäure, die wir so oft sich aus Kohlenflötzen entwickeln sehen. War die Luft hingegen schon vom Anfange der Zersetzung an ausgeschlossen, so erzeugte sich im Gegentheil eine grössere Menge von Kohlenwasserstoff, der als Grubengas bekannt ist.

Die *spontanen Zersetzungen stickstoffhaltiger Körper* sind im Allgemeinen denselben Gesetzen unterworfen, wie die der stickstofffreien, nur dass bei ihnen noch die besondern Anziehungen des Stickstoffs zum Wasserstoff in's Spiel kommen. Die thierischen Körper, meist mehr noch mit Wasser getränkt als die vegetabilischen, sind in der Regel mehr zum Processe der Fäulniss als zu dem der Verwesung geneigt, zumal da der Stickstoff, überall seine Verwandtschaft zum Wasserstoff geltend machend, um so mehr die Zersetzung des Wassers bedingt.

So geht der Harnstoff bei seiner Fäulniss mit 2 At. Wasser in kohlensaures Ammoniak über ($C_2\,H_4\,N_2\,O_2 + H_2\,O_2 = H_6\,N_2 + C_2\,O_4$).

Nur wenn sehr reichlicher Luftzutritt stattfindet, wird die Ammoniakbildung verhindert und es entweicht freies Stickstoffgas; ist in diesem Falle noch eine starke Salzbasis zugegen, so wird dadurch zugleich die Salpetersäurebildung bedingt.

Bei der eigenthümlichen *Fäulniss der stickstoffhaltigen Substanzen* geht zwar der Kohlenstoff auch nach Art der Fäulniss stickstofffreier Körper Verbindungen mit Sauerstoff und Wasserstoff ein, es erzeugen sich reichliche Mengen von Kohlensäure, Kohlenwasserstoffarten und deren Oxyden; doch immer herrscht die Verbindung des Stickstoffs mit dem Wasserstoff, das *Ammoniak*, vor, das wohl meist auch der

Träger der abscheulichen Gerüche faulender Körper ist; dazu gesellen sich, wenn die organische Substanz Schwefel oder Phosphor enthielt, noch die übelriechenden Verbindungen von Wasserstoff mit diesen Elementen.

Da die Zusammensetzung stickstoffhaltiger Substanzen in der Regel weit complicirter ist als die stickstofffreier, so müssen auch die Zersetzungsproducte derselben weit mannigfaltiger sein, als bei jenen. Es wird der Perioden hier mehrere geben, wo aus den Zersetzungsproducten sich neue Producte erzeugen, bis am Ende der Metamorphose sich die organische Masse in Kohlensäure, Wasser, Ammoniak und einen dem Humus ähnlichen Körper aufgelöst hat; es werden erst Myriaden von Würmern in den anfänglichen Zersetzungsproducten, in dem zusammenfallenden, verjauchenden Körper ihre Nahrung finden, ehe der ganze organische Complex sich in seine anorganischen Atome zerlegt hat.

Vielleicht dürfte die Bildung von *Fettwachs, Adipocire,* in thierischen Körpern, die längere Zeit in feuchter Erde gelegen haben, eine Art von *Vermoderung* jener stickstoffhaltigen Substanzen sein; es ist wenigstens nicht ganz unwahrscheinlich, dass das durch Zersetzung der stickstoffhaltigen Substanzen entstandne Ammoniak zur Bildung der im Fettwachs gefundnen Fettsäuren aus dem Fett und andern organischen Substanzen Anlass gegeben hat.

Von den fermentbildenden Substanzen ist bisher nur die Fäulniss des Caseïns etwas genauer untersucht worden; bei Luftzutritt entwickelt das Caseïn Ammoniak, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, ausserdem entsteht Leucin und ein flüchtiger, krystallisirbarer Körper, der durch Mineralsäuren in Tyrosin und Ammoniak zerlegt wird; erst aus diesen Stoffen mag sich bei weiterer Umwandlung Baldriansäure, Buttersäure und von neuem Ammoniak bilden. Es sind dies fast dieselben Producte, die sich auch bei andern Oxydationsweisen des Caseïns bilden, z. B. beim Schmelzen mit Kali oder Behandlung mit Chromsäure (vergl. S. 560). Aehnlich verhält es sich mit der spontanen Zersetzung der Galle, deren Umwandlung jedoch nur durch ihren Schleimgehalt bedingt wird; die Gallensäure zerfällt entweder in Taurin, Leimzucker, Ammoniak und Choloïdinsäure, oder in Cholsäure u. dergl., gleich als ob wir sie durch Säuren oder durch Alkalien zerstört hätten.

Weinige, geistige Gährung.

Bedingungen: *a*) Ein gährungsfähiger Zucker oder eine einen solchen enthaltende Substanz: *Rohrzucker*, *Krümelzucker*, *Schleimzucker*, *Schwammzucker*, *Milchzucker*.

Milchzucker und Rohrzucker verwandeln sich erst in Schleimzucker, ehe sie in die weinige Gährung übergehen. Der das Licht nach rechts polarisirende Krümelzucker, sowie der das Licht nach links polarisirende Schleimzucker zersetzen sich unmittelbar in Alkohol und Kohlensäure.

b) Ferment oder ein Proteïnkörper, z. B. Kleber, Eiweiss, Thierfaserstoff, Thierschleim; jedoch scheint sich aus den Proteïnoxyden,

sowie aus Leim keine Hefe bilden können. Das eigenthümliche Ferment, die sogenannte *Hefe*, bildet sich erst bei der Gährung selbst; während des Processes erscheint sie theils auf der Oberfläche der Flüssigkeit, theils setzt sie sich daraus ab; im feuchten Zustande ist sie licht graugelblich, schmierig, getrocknet hornartig, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, geht an der Luft leicht in Fäulniss über und entwickelt dann deutlich den Geruch nach altem Käse.

Wird die Hefe im frischen Zustande unter dem Mikroskop betrachtet, so zeigt sie sich aus sphaerischen Körnchen bestehend, von denen meist eins an das andre angesetzt erscheint; unter den sphaerischen Kugeln finden sich auch viele, welche birnförmig zugespitzt sind, und andre, an denen kleinere Kügelchen derselben Art anhaften. Diese Kügelchen, die sich oft in den schönsten Arborescenzen verbreiten, sind wahrhafte Pflänzchen, aus an einander gereihten Zellen bestehend; wie jede eigentliche Zelle, so hat auch hier jedes Kügelchen seinen Kern, *Nucleus*, der meist flach und rund, bei einer gewissen Einstellung des Mikroskops blass rosenroth gefärbt und der Wand der Zelle anhaftend ist; einzelne Kügelchen haben auch zwei, ja drei Kerne. Neben dem Kerne ist in jedem Kügelchen noch granulöse Materie enthalten. Das Studium ihres Wachsthums und ihrer Vermehrung hat ihre vegetabilische Natur zur Genüge dargethan. Vielleicht giebt es zwei Arten dieses Pflänzchens; das eine, welches in der sogenannten Oberhefe, die nur bei $+ 35^0$ gut gedeiht, gefunden wird, bildet nur Arborescenzen oder zusammenhängende Haufen von Zellen, während das andre, in der nur zwischen 0^0 und $+ 7^0$ gedeihenden Unterhefe befindlich, in isolirten Zellen wächst und aus lauter einzelnen kernhaltigen Kügelchen von verschiedner Grösse besteht. Nie entstehen Hefenzellen ohne Zucker.

Wird die Hefe so vollständig zerrieben, dass unter dem Mikroskop keine unversehrten Zellen mehr wahrzunehmen sind, so hat sie die Fähigkeit verloren, Zucker in geistige Gährung überzuführen; sie ruft dann in einer Zuckerlösung Milchsäuregährung hervor.

Die Hülle der Hefenzellen widersteht den meisten chemischen Agentien; nur von concentrirten Säuren und Kalilauge wird sie zerstört, zeigt aber recht starke endosmotische Erscheinungen bei genauer Beobachtung nach Anwendung verschiedner Flüssigkeiten. Diese Hülle ist dem Stärkmehl und Dextrin isomer $= C_{12}H_{10}O_{10}$, während der granulöse Inhalt der Zelle ein schwefelhaltiger Proteïnkörper ist.

Mit Wasser ausgesüsst verliert die Hefe auf einige Zeit ihre gährungserregende Kraft; ein heisser Aufguss derselben kann auch erst nach einiger Zeit Zucker in Gährung versetzen; durch Austrocknen wird ihre Eigenschaft, Gährung zu erzeugen, sehr vermindert. Alkohol hebt ihre Gährungskraft gänzlich auf, sowie auch Schwefel, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Quecksilberoxyd, Quecksilberchlorid, arsenige Säure, salpetersaures Silberoxyd, Holzessig, Gerbstoff, Senföl und Senfmehl.

c) Wasser. Dieses muss in einem bestimmten Verhältnisse zur Hefe und zum Zucker stehen; eine sehr concentrirte Zuckerlösung gährt anfangs gut, der sich bildende Alkohol hebt aber bald die Gährungskraft der Hefe

auf; zu viel Wasser im Verhältniss zum Zucker bewirkt, dass die Gährung nur langsam fortschreitet und leicht in die saure übergeht.

d) Temperatur zwischen 15 und 25°; unter 15° geht die geistige Gährung nur langsam vor sich und hört endlich ganz auf; über 25° geht sie leicht in die saure über.

e) Luftzutritt; bei bereits vorhandener Hefe ist kein Luftzutritt erforderlich; ist dagegen eine Zuckerlösung nur kleberhaltig, oder will man sie mittelst einer andern stickstoffhaltigen Substanz in Gährung versetzen, so muss anfangs Luft zu der Flüssigkeit zutreten können; eine sehr kleine Menge Sauerstoff reicht hin, den Kleber in Ferment zu verwandeln und so eine Flüssigkeit zur Gährung zu disponiren.

Process. Unter diesen Bedingungen tritt die Gährung sehr bald ein, die Flüssigkeit trübt sich, und es steigen immerwährend kleine Bläschen von Kohlensäure auf; zugleich erhöht sich die Temperatur der Flüssigkeit; je nach dem Temperaturgrade und den übrigen Bedingnissen ist die Gährung in kürzerer oder längerer Zeit vollendet (in 48 Stunden oder mehrern Wochen), die Flüssigkeit wird wieder klar, indem sich die Hefe absetzt.

Da durch die schlagendsten Versuche dargethan worden ist, dass die weinige Gährung ohne jene Hefezellen nicht von Statten gehen kann, dass in ausgekochten, mit geglühter Luft in Berührung befindlichen Flüssigkeiten trotz aller übrigen Gährungsbedingungen keine geistige Fermentation eintritt, und dass endlich nur von den Hefezellen unmittelbar die Entwicklung von Kohlensäure und Alkohol ausgeht: so unterliegt es keinem Zweifel mehr, dass die Zerlegung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure nur durch die Vermittlung der Hefezelle möglich sei.

Trennt man eine eingeschlossene, bis + 100° erhitzte, gährungsfähige Flüssigkeit, z. B. Weinmost, durch eine thierische Blase von einer bereits in einiger Gährung begriffenen, also mit Hefezellen versehenen Flüssigkeit, so tritt in der abgeschlossenen, gährungsfähigen Flüssigkeit durchaus keine Veränderung, d. h. weder Hefebildung, noch Gasentwicklung ein, während das äussere Liquidum zu gähren fortfährt und doch auch eine lebhafte Communication beider Flüssigkeiten durch Endosmose stattfindet.

Berzelius leitete die Zersetzung des Zuckers durch Hefe von einer *Contactwirkung* her, Liebig von der Mittheilung der chemischen Bewegung von Seiten der Hefe als eines in Zersetzung begriffenen Körpers.

Die Producte der Weingährung sind Kohlensäure, Alkohol, Hefe und etwas Ammoniak. Der krystallisirte Rohrzucker nimmt bei der Gährung noch 1 At. Wasser auf, der Krümelzucker wird wasserfrei (beide

$= C_{12}H_{12}O_{12}$), um sich in Alkohol und Kohlensäure zu verwandeln ($C_{12}H_{12}O_{12}$ $= 2\ C_4H_6O_2 + 4\ CO_2$).

Diese Körper sind nicht praeformirt als Radicale im Zucker enthalten, denn sonst könnte der Zucker mit Salpetersäure unmöglich Oxalsäure liefern, da durch Salpetersäure keine Reduction der Kohlensäure denkbar ist; der Zucker enthält auch keinen Alkohol, sonst würde er wohl mit Säuren Aether geben.

Wie erwähnt, erzeugt sich bei der Gährung selbst die Hefe aus den stickstoffhaltigen Materien süsser Flüssigkeiten; allein wenn eine reine Zuckerlösung mit bereits gebildeter Hefe in Gährung versetzt wird, so zeigt sich, dass hierbei auch die Hefe selbst eine Zersetzung erleiden müsse, denn die alsdann zurückbleibende hefeähnliche Substanz enthält keinen Stickstoff mehr; man findet denselben an Wasserstoff gebunden als Ammoniak in der Flüssigkeit.

Oft, ja vielleicht immer, findet sich in der gegohrenen Flüssigkeit neben Alkohol und Ammoniak etwas Mannit, Milchsäure, eine gummiartige Substanz und selbst eine Spur Bernsteinsäure. Deren Gegenwart mag aber daher rühren, dass ein geringer Theil des Zuckers der schleimigen oder der Milchgährung unterlegen ist (vergl. unten).

Bei der Gährung verschiedener Pflanzensäfte bilden sich neben den erwähnten Producten noch andre Körper, die je nach der angewendeten Flüssigkeit verschieden sind; so findet sich *Oenanthsäureaether* im Wein (vergl. oben S. 280 und S. 474), *Fuselöl* im Branntwein (vergl. oben Amyloxyd S. 496).

Pflanzensäfte aus Weintrauben, Aepfeln, Johannisbeeren u. s. w., die von selbst in die weinige Gährung übergegangen sind, nennt man nach Absatz der Hefe Weine.

Bier wird aus gekeimter Gerste, *Malz* (und Weizen) bereitet, indem man eine Infusion derselben mit Hefe versetzt, so dass nicht aller Zucker in Alkohol verwandelt werden kann; die gegohrene Flüssigkeit enthält ausser Alkohol und Zucker Dextrin, Pflanzenleim, und wenn Hopfen angewendet wurde, den bittern Extractivstoff desselben (*Lupulin*).

Branntwein entsteht, wenn eine gegohrene Flüssigkeit von den nicht flüchtigen Theilen derselben abdestillirt wird.

Fuselöl ist je nach der Substanz, aus der es erhalten wurde, verschieden. Das *Fuselöl aus Getreide* bleibt grösstentheils nach der Destillation des Branntweins zurück; es ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, talgartig, von scharfem Geschmack und Geruch, leichter als Wasser, löst sich wenig in demselben, leicht in Alkohol und Aether, kann für sich nicht unzersetzt umdestillirt werden.

Schleimige Gährung.

Viele frisch ausgepresste Pflanzensäfte, welche die Elemente der weinigen Gährung in sich enthalten, z. B. der Saft von Runkelrüben, Mohrrüben, Zwiebeln u. dergl., gehen bei einer Temperatur von 25 bis 30° nicht in die geistige Gährung über, sondern bilden unter Entwicklung von Gasen

eine trübe, schleimig dicke, fadenziehende Flüssigkeit. Aus noch nicht erforschter Ursache wirkt auch beim Moste zuweilen dieser Vorgang ein, den man schleimige Gährung genannt hat. Dieser Process dauert oft sehr lange Zeit hindurch (Monate lang); er erfordert nur die gewöhnlichen Bedingungen der Gährung und scheint nicht gerade an eine sehr eng begrenzte Temperatur gebunden zu sein, da er ebensowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als bei 35 bis 40° eintritt. Das eigentliche bedingende Moment dieser Zersetzungsweise des Zuckers scheint in dem Zustande des Fermentes, d. h. in dem Grade der Zersetzung des stickstoffhaltigen Körpers, zu liegen. Dafür spricht auch die Erfahrung, dass ausgewaschene und dann mit Wasser gekochte Hefe den Zucker nicht in die weinige Gährung, sondern in die schleimige versetzt.

Was die Producte der schleimigen Gährung betrifft, so sind diese ausser den Gasen: Kohlensäure und Wasserstoff (welches letztere übrigens zuweilen fehlt), jener schleimige Stoff, der dem Gummi isomer zusammengesetzt gefunden worden ist, ferner Milchsäure, Mannit und etwas Bernsteinsäure. Noch lässt sich dieser Zersetzungsprocess nicht nach einer chemischen Formel übersehen, da er noch nicht genau genug erforscht ist. Sollte sich die Gegenwart von Bernsteinsäure neben Mannit als constant bei der schleimigen Gährung erweisen, so würde sich die Entstehung beider Stoffe aus dem Krümelzucker nach folgender Formel deuten lassen: $C_8 H_9 O_8 + C_4 H_2 O_3 . HO = C_{12} H_{12} O_{12}$, d. h. 1 Aeq. trockner Krümelzucker würden in 1 Aeq. Mannit und 1 Aeq. Bernsteinsäurehydrat zerfallen.

Zuckergährung.

Es ist bereits in dem Obigen erwähnt worden, dass das Stärkmehl in Berührung mit einem gewissen stickstoffhaltigen Bestandtheile gekeimter Gerste durch Diastase sich in Zucker umwandelt; man könnte Anstand nehmen, diese Umwandlung des Amylons in Zucker, wobei nur Wasser aufgenommen wird, aber keine eigentliche Zersetzung stattfindet, den Gährungsprocessen beizuzählen, wenn nicht gerade zu diesem Vorgange dieselben Bedingungen wie zu jeder andern Gährung nothwendig wären, und wenn nicht andrerseits vollkommen analoge Processe bekannt wären, bei denen der Zucker in der That als Zersetzungsproduct zu betrachten ist, wie bei der S. 576 erwähnten Zerlegung des Amygdalins und der S. 571 beschriebenen Zerlegung des Salicins durch *Synaptas*.

Wasser, eine höhere Temperatur und eine gewisse Zeitdauer sind bei allen diesen Processen, wo Zucker als Umwandlungsproduct auftritt, ebenso nöthig, wie das Ferment selbst. Die bezüglichen Fermente stimmen aber auch darin mit andern Gährungsfermenten überein, dass weniger ihre unmittelbaren Affinitätsverhältnisse, als vielmehr der Grad oder Zustand ihrer Umwandlung die Fähigkeit bedingt, aus den genannten Substanzen Zucker zu erzeugen. Nicht blos der Auszug gekeimter Gerste, sondern auch der thierische Schleim, das Blutserum, hauptsächlich aber der Saft der Bauchspeicheldrüse besitzen diese Fähigkeit in hohem Grade, unter den oben erwähnten Bedingungen Stärkmehl in Zucker umzuwandeln.

Dass Diastase und Synaptas übrigens völlig analoge Stoffe sind, lässt sich auch aus dem Ablaufe ihrer weitern Umwandlung entnehmen, die sich daran zu erkennen giebt, dass diese beiden Stoffe, je nachdem sie kürzere oder längere Zeit an der Luft gelegen haben, als Fermente der weinigen oder der milchsauren, oder endlich der buttersauren Gährung dienen können.

Milchsäuregährung.

Bedingungen: *a*) Eine stickstofffreie Substanz, wie Stärkmehl, Zucker, Dextrin; am leichtesten gehen Dextrin und Milchzucker in diese Gährung über, langsamer Rohrzucker und noch später Stärkmehl; letztre werden nicht erst in Krümel- oder Fruchtzucker verwandelt.

Ob Gummi und Pflanzenschleim dieser Gährung fähig sind, ist noch zweifelhaft.

b) Ferment. Es ist bereits erwähnt, dass es von dem Grade der Zersetzung einer der eben erwähnten fermentbildenden Substanzen abhängt, ob sie den Zucker zur Alkoholgährung, Milchsäuregährung oder einem andern Zersetzungsmodus disponirt; merkwürdig ist aber, dass z. B. Diastase und Synaptas erst die Fähigkeit, Milchsäure zu bilden, erlangen, nachdem sie das Vermögen, Zucker in weinige Gährung überzuführen verloren haben, während die Leimsubstanzen früher zur Milchsäuregährung tauglich sein sollen, und dann erst, wenn sie dieses Vermögen verloren haben, als Ferment für weinige Gährung dienen können. Uebrigens können alle Proteïnkörper und leimgebenden Gewebe bei der Milchgährung als Ferment dienen, nachdem sie im feuchten Zustande einige Zeit der atmosphaerischen Luft ausgesetzt waren.

Auch coagulirte Proteïnkörper bedingen die Milchgährung; merkwürdig ist aber, dass sie nur ein Viertel der Menge Zucker in Milchsäure verwandeln.

die sonst durch die löslichen Proteïnkörper in Milchsäure umgesetzt wird. 100 Th. lösliches Proteïn mit ungefähr 485 Th. Oel wandeln 2463 Th. Zucker, 100 Th. gekochtes Proteïn mit 122 Th. Fett, nur 615,7 Th. Zucker, 100 Th. Sehnenleim aber blos 312 Th. Zucker in Milchsäure um. Proteïnoxyde können bei der Milchgährung nicht als Fermente dienen; Gährungspilze oder Vibrionen werden beim reinen Verlauf des Processes nicht im Fermente gefunden.

Ohne Fett bringen die Proteïnkörper keine Milchgährung hervor, wohl aber thierische Häute und Leim.

Am meisten beschleunigen unter den Fetten folgende diesen Gährungsprocess: Butyrin, Hircin, Phocaenin, phosphorhaltige Fette des Dotteröls und Gehirns.

c) Wasser. Auch hier, wie bei jeder Gährung, muss die gehörige Menge Wasser zugegen sein.

d) Temperatur. Am vortheilhaftesten hat man bis jetzt zur Milchgährung eine Temperatur zwischen 30 und 40° gefunden.

Durch eine Temperatur von 100° wird die Milchgährung völlig aufgehoben, tritt aber nach 24 bis 48 Stunden wieder ein.

e) Der Sauerstoffzutritt ist hier, ganz wie bei der weinigen Gährung, nur insofern nöthig, als der Sauerstoff die Zersetzung des als Ferment dienenden Körpers bedingt.

Diastase, welche 2 bis 3 Tage an feuchter Luft gelegen hat, verwandelt Stärkmehl und Zucker auch ohne allen Luftzutritt und ohne Einwirkung irgend eines Gases in reine Milchsäure.

Process. Die Milchgährung ist nichts als ein Fäulnissprocess, wobei die Elemente jener stickstofffreien Substanzen sich nur so umlagern, dass unter Aufnahme von Wasser Milchsäure gebildet wird. Gasentwicklung findet bei der reinen Milchgährung nicht statt, wenn sich ihr nicht ein andrer Zersetzungsprocess beigesellt. Oefter noch als bei der weinigen Gährung findet man hier unter den Gährungsproducten Mannit und etwas Bernsteinsäure.

Das Ferment behält so lange seine umwandelnde Kraft, als noch unzersetztes Proteïn und unzersetztes Fett oder unveränderte Leimsubstanz vorhanden ist. Die Proteïnkörper werden hierbei sowohl in Proteïnoxyde als andre Zersetzungsproducte verwandelt; die Fette gehen meist in Fettsäuren über.

Ist Milchzucker in der Milch in überwiegender Menge vorhanden, so verwandelt er sich bei der allmählichen Umwandlung des Käsestoffs deshalb nicht vollständig in Milchsäure, weil die gebildete Säure den noch unzersetzten Käsestoff vor der Zersetzung schützt, die noch ferner nöthig ist, um allen Milchzucker in Milchsäure umzuwandeln. Durch wiederholtes Sättigen der sauer gewordenen Flüssigkeit mit Alkali kann aber aller Milchzucker der Milch in Milchsäure verwandelt werden.

Die Gerinnung der Milch durch Kälberlab, d. i. der wohl ausgewaschene vierte Magen des Kalbes, hängt nicht von der Milchsäurebildung ab; denn selbst in stark alkalischer Milch bedingt dieser Körper oder sein wässriger Auszug noch Gerinnung des Caseïns; erst Lab, der längere Zeit an der Luft gelegen, ruft Milchsäuregährung hervor.

Buttersäuregährung.

Bedingungen: *a*) Milchsäure oder alle diejenigen Substanzen, aus denen Milchsäure durch Gährung hervorgehen kann.

b) Ferment. Als solches können ganz dieselben stickstoffhaltigen Körper, wie bei der Milchgährung dienen, nur dass sie einen Grad weiter in ihrer Zersetzung fortgeschritten sind.

Gährungspilze oder andere organische Formen werden bei regelmässigem Verlauf dieser Gährung nicht im Fermente beobachtet.

c) Wasser ist auch hier in gewöhnlicher Menge nothwendig.

Am besten scheint die Proportion zu sein, dass die Zuckerlösung ungefähr 8° bis 10° B. hat.

d) Temperatur gleich wie bei der Milchgährung; doch geht die Buttergährung auch noch bei + 10° von Statten.

e) Sauerstoffzutritt ist hier in sehr geringem Maasse nothwendig; ist die Gährung einmal eingeleitet, so geht sie ohne allen Luftzutritt von Statten.

Auch bei der Buttergährung ist es nothwendig, dass die gebildete freie Säure von Zeit zu Zeit gesättigt werde, weil sonst durch jene der Fortgang der Gährung verhindert wird.

Es ist übrigens bei diesem Processe nicht einmal nöthig, dass ein Theil der Milchsäure frei sei, um in Buttergährung übergehen zu können. Neutraler milchsaurer zuckerfreier Kalk geht bei Gegenwart einer kaum wägbaren Menge Ferment unter den genannten Bedingungen in buttersauren und kohlensauren Kalk über.

Process. Bei dieser Gährung zerfällt die Milchsäure in Buttersäure unter Entwicklung von Kohlensäure und Wasserstoff.

2 At. Milchsäurehydrat ($C_{12}H_{12}O_{12}$) zersetzen sich in 1 At. Buttersäurehydrat = $C_8H_8O_4 + 4\ CO_2 + 4\ H$, oder 2 At. milchsauren Kalks liefern unter Aufnahme von 2 At. Wasser 1 At. buttersauren Kalk, 1 At. kohlensauren Kalk, 3 At. Kohlensäure und 4 Aeq. Wasserstoff nach der Formel $2\ CaO\ .\ C_6H_5O_5 + 2\ HO = CaO\ .\ C_8H_7O_3\ .\ HO + CaO\ .\ CO_2 + 3\ CO_2 + 4\ H$.

Bernsteinsäuregährung.

Bedingungen. *a*) Stärkmehl, Zucker, hauptsächlich aber Asparagin oder folgende organische Säuren, wenn man sie an Alkalien gebunden

hat, sind dieser Gährungsform fähig: Aepfelsäure, Fumarsäure, Aconitsäure, Maleïnsäure (aber nicht Citronensäure).

Ob Zucker und Stärkmehl Bernsteinsäure durch Gährung liefern könne, ist noch fraglich; man schliesst es nur aus dem fast constanten Vorkommen in allen weingeistig gegohrnen Flüssigkeiten und aus der Bernsteinsäurebildung, welche beobachtet wird, wenn man eine von Fett möglichst befreite Emulsion süsser Mandeln mit Kalk versetzt und gähren lässt; doch verwandelt sich der Zucker wahrscheinlich erst in eine andre Substanz und zwar eine Säure, ehe er in Bernsteinsäure transformirt wird.

b) Ferment ist fauler Käse oder Bierhefe.

c) Wasser.

d) Temperatur zwischen 10 und 30°.

Process. Bei dieser Gährungsform zerfallen 6 Aeq. Aepfelsäure mit 3 Aeq. Wasser in 4 Aeq. Bernsteinsäure, 1 Aeq. Essigsäure und 4 Aeq. Kohlensäure: $6\,C_4H_2O_4 + 3\,HO = 4\,C_4H_2O_3 . HO + C_4H_3O_3 + 4\,CO_2$ oder $C_{24}H_{12}O_{24} + H_3O_3 = C_{16}H_8O_{12} . H_4O_4 + C_4H_3O_3 + C_4O_8$.

Essigsäuregährung

ist die Oxydation des Alkohols in spirituösen Flüssigkeiten zu Essigsäure.

Bedingungen: *a*) Alkohol. Meistens sind nur geistige Flüssigkeiten der sauren Gährung fähig; doch scheint Zucker auch unmittelbar in dieselbe übergehen zu können.

b) Ferment. Zur sauren Gährung ist nicht, wie zur weinigen, ein stickstoffhaltiges Ferment erforderlich; eine kleine Menge Essigsäure oder eine Pflanzensäure reicht hin, um die saure Gährung hervorzurufen. Indessen können auch stickstoffhaltige Körper, wie Kleber, Eiweiss, saure Hefe denselben Process in spirituösen Flüssigkeiten bedingen.

Die *Essigmutter*, oft als Ferment empfohlen, ist eine sich aus dem Essig absetzende, gallertartige Substanz, welche bei der mikroskopischen Untersuchung aus einer Schimmelpflanze (*Mykoderma Aceti Pers. Hygrocrocis Ag.*) bestehend erkannt wird. Diese bildet sich im reinen Essig, der nur noch einige Salze, Zucker, Gummi und etwas Proteïn enthält, eben so wohl als in Essig, in dem Vegetabilien aufbewahrt werden. Die Umsetzung von Essigsäure und Proteïn in diese Pflanze ist auf chemischem Wege verfolgt worden; concentrirte Essigsäure oder verdünnte Kalilauge ziehen nämlich daraus alles Proteïn aus, so dass nur noch der Pflanzenzellstoff übrig bleibt.

1 At. Proteïn $= C_{40}H_{31}N_5O_{12}$ bilden mit
4 At. Cellulose $= C_{96}H_{84}O_{84}$
$=$ Mykoderma $= C_{136}H_{115}N_5O_{96}$ (*Mulder*).

Die Entstehung der Cellulose aus Essigsäure ist leicht erklärlich, nämlich $6\,C_4H_3O_3 + 3\,HO = C_{24}H_{21}O_{21}$.

Dieses Pflänzchen ist zur Vollführung der sauren Gährung nicht unerlässlich nothwendig.

c) Wasser in hinreichender Menge; denn nur verdünnte Weine und Branntweine säuern.

d) Temperatur zwischen 30 und 35°. Bei der Schnellessigfabrication steigert man die Temperatur bis 38 und 40°.

e) Zutritt von atmosphaerischer Luft (d. h. von Sauerstoff) ist das wichtigste Erforderniss der sauren Gährung. Es ist daher bei der Essigbereitung nothwendig, dass der gährenden Flüssigkeit eine möglichst grosse Oberfläche gegeben und gehöriger Luftwechsel eingeleitet werde.

Auf dieses Princip ist die Schnellessigfabrication in den sogenannten *Essigbildern* gegründet. Auf mit Essig durchtränkte Buchenspäne, die sich in mit mehrern Luftlöchern versehenen Fässern befinden, wird verdünnter Branntwein gegossen bei 35°.

Process. Die Erscheinungen der langsam verlaufenden sauren Gährung gleichen ziemlich denen der Weingährung; die Flüssigkeit wird trübe, die Temperatur steigt, es entwickeln sich Bläschen von kohlensaurem Gas, auf der Oberfläche bildet sich eine kahnige Haut und Essigmutter setzt sich ab.

Bei der Schnellessigfabrication, so wie bei der Behandlung von Weingeist mit Platinschwamm wird keine Kohlensäure gebildet; die Entwicklung derselben hat bei der gewöhnlichen Essigbereitung nur in der Zersetzung anderer beigemengter organischer Substanzen ihren Grund.

Der Alkohol verwandelt sich durch blosse Sauerstoffabsorption in *Wasser* und *Essigsäure:* $C_4H_6O_2 + 4\,O = C_4H_3O_3 + 3\,HO$. Bei unvollkommnem Luftzutritt wird keine Essigsäure, sondern *Aldehyd* gebildet. Der Alkohol scheint sich demnach bei der sauren Gährung nur gradweise in Essigsäure zu verwandeln.

Ein At. Alkohol nimmt 2 At. Sauerstoff auf und bildet Aldehyd; $C_4H_6O_2 + 2\,O = C_4H_4O_2 + 2\,HO$, das Aldehyd geht aber an der Luft in Aldehydsäure und Essigsäure über: $C_4H_4O_2 + O = C_4H_3O_2 + HO$ und $C_4H_3O_2 + O = C_4H_3O_3$.

Humusbildung.

Dieser Process, dem thierische und pflanzliche Substanzen unterliegen, wenn sie an der Oberfläche der Erde mit Mineralsubstanzen gemengt, den

Einflüssen der Atmosphaere ausgesetzt sind, ist in seinen einzelnen Perioden und in seinem chemischen Ablaufe nicht so genau erforscht wie die vorerwähnten Gährungsprocesse: allein nichts desto weniger lässt sich nach dem, was oben über Fäulniss und Gährung gesagt worden ist, der eigentliche Vorgang ziemlich klar überschauen. Die Producte dieses Processes hat man sehr sorgfältigen Untersuchungen unterworfen und es lässt sich aus deren Resultaten so viel abnehmen, dass der Vorgang in viele Perioden zerfallen muss, die man, will man sich nicht nutzlosen Fictionen überlassen, noch nicht nach bestimmten chemischen Chiffren formuliren kann.

Wir können übrigens zwei Hauptarten der Humusbildung unterscheiden, nämlich die eigentliche Humus- oder *Dammerdebildung* und zweitens die *Bildung fossiler Kohlen*; die erstere würde im Allgemeinen mehr den Verwesungsprocessen, die letztere dagegen den Vermoderungsprocessen beizuzählen sein.

Die chemischen Untersuchungen der Producte jener Processe haben bis jetzt folgende Resultate gegeben:

Wird Humus, der bekanntlich einen wesentlichen Bestandtheil der fruchtbaren Ackererde ausmacht, mit Wasser behandelt, so hinterlässt er einen braunen unlöslichen Körper, den sogenannten Moderstoff, und eine kohlenartige Materie: in Auflösung ist das sogenannte Humusextract, welches keine Reaction auf Lakmus zeigt und meist aus auflöslichen, humusartigen Salzen besteht. Durch längeres Kochen des Humus mit Wasser erhält man die freie Humussäure; auch lässt sie sich durch Behandeln des Humus mit Kalilauge und Fällen der filtrirten Flüssigkeit mit Salzsäure erhalten. Am reinsten stellt man Humus und Humussäure dar, wenn man Zucker längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure kocht; die Humussäure löst man in Ammoniak, worin der Humus ungelöst bleibt; durch Salzsäure wird die Humussäure aus der Ammoniakverbindung gefällt.

Je nach der Einwirkung der äussern Agentien erhält man braune oder schwarze Körper; erstere nennt Mulder *Ulmin* $= C_{40}H_{16}O_{14}$ und *Ulminsäure* $= C_{40}H_{14}O_{12}$; letztere Humin $= C_{40}H_{15}O_{15}$, *Huminsäure* $= C_{40}H_{12}O_{12}$ und *Geïnsäure* $= C_{40}H_{12}O_{14}$. Diese Stoffe lassen sich sehr leicht in einander überführen; sie sind, wie man sieht, nur dem Wassergehalte nach verschieden; Ulmin und Humin sind amorph, geschmack- und geruchlos, in Wasser löslich. Die Ulmin- und Huminsäure sind amorph, geschmacklos, in Wasser und Alkohol wenig löslich, röthen Lak-

mus, bilden mit Alkalien lösliche, mit andern Basen unlösliche Salze; die braune Ulminsäure wird durch concentrirte Säuren und Alkalien in die schwarze Huminsäure verwandelt. Durch Zusammenschmelzen mit Kalihydrat geben sie Ameisensäure und Kohlensäure unter Wasserstoffentwicklung. Mit Chlor und Salpetersäure geben alle diese Stoffe ähnliche Producte.

Quellsäure und Quellsatzsäure. Diese Säuren erzeugen sich vorzüglich bei der Fäulniss vegetabilischer Substanzen; sie sind in mehrern Quellwässern, im Bergmehl (kieselerdehaltige Skelete von Infusionsthierchen), in Eisenochern und Sumpferden und besonders auch in der Ackererde mit Ammoniak verbunden gefunden worden; man erhält sie aus diesen Substanzen durch Auskochen mit Kalilauge; die mit Essigsäure im Ueberschuss versetzte Lösung wird mit essigsaurem Kupferoxyd versetzt; das quellsatzsaure Kupferoxyd fällt nieder, während das quellsaure Salz in Lösung bleibt; letzteres wird durch kohlensaures Ammoniak niedergeschlagen; diese Metallsalze zersetzt man einzeln mit Schwefelwasserstoff.

Reine Quellsäure, $C_{24}H_{12}O_{16}$, ist eine gelbliche Masse, nicht krystallinisch, von säuerlich zusammenziehendem Geschmack, in Wasser und Alkohol löslich; röthet Lakmus, zersetzt sich beim Erhitzen und entwickelt, mit Kali erhitzt, Ammoniak. Sie bildet mit Basen leicht- und schwerlösliche, nicht krystallisirbare Salze; durch längeres Stehen an der Luft geht sie über in

Quellsatzsäure, $C_{48}H_{12}O_{24}$. Diese stellt trocken eine schwarzbraune, gesprungene Masse dar, die beim Reiben ein dunkelrothes Pulver giebt; sie schmeckt zusammenziehend, ist in Alkohol und Wasser ziemlich auflöslich, röthet Lakmus; ihre Salze sind von schwarzbrauner Farbe und gleichen rücksichtlich ihrer Löslichkeit den quellsauren; durch Erhitzen wird diese Säure zerlegt und entwickelt ammoniakalische Producte.

Merkwürdig ist, dass die oben genannten sieben Stoffe nicht nur in jeder fruchtbaren Ackererde als Zersetzungsproducte verwesender Vegetabilien gefunden werden, sondern dass dieselben auch meistens künstlich durch Säuren, durch Alkalien und auch durch blosse Hitze aus vegetabilischen Stoffen und selbst aus Proteïnverkörpern dargestellt werden können. Man hat nämlich dieselben Stoffe aus Cellulose, Zucker, Stärkmehl, Gummi, Phlorrhizin und Proteïn erhalten, wobei diese eben so gut aus der Atmosphaere Sauerstoff aufnehmen, als bei der natürlichen Verwesung.

Aus den Schwefelwässern, besonders der Pyrenaeenbäder, setzt sich, wenn diese mit atmosphaerischer Luft in Berührung kommen, eine weisse, wenig Stickstoff enthaltende Substanz ab, welche *Baregin, Plombierin* oder *Glairin* genannt worden ist; das unreine Glairin hat man *Glaeridin*, und eine in schön violetten, irisirenden Schuppen aus dem Auswaschwasser sich absetzende Substanz *Zoïdin* genannt. Alle diese Substanzen sind noch nicht gut untersucht worden.

Die Braunkohlen, *Lignite*, finden sich meist unter Sand und Thon unfern der Erdoberfläche; sie scheinen vorzüglich durch Vermoderung von Dikotyledonen entstanden zu sein. Ihrer Farbe nach sind sie sehr verschieden, lichtbraun bis schwarzbraun gefärbt; die schönste braune Farbe giebt die *Umbra;* sie zeigen meist noch ziemlich deutliche Holzgestalt; sehr feste und glasige Braunkohle nennt man *bituminöses Holz;* sie enthalten eine braune, extractartige, dem Humus ähnliche Masse, oft Eisenvitriol, Bittersalz, Alaun, Schwefelblei und vorzüglich Schwefeleisen, dessen Oxydation oft Selbstentzündungen veranlasst; desshalb hinterlassen sie bei der Verbrennung viel Asche; bei der trocknen Destillation geben sie dieselben Producte, wie das Holz. In den Braunkohlen findet man oft eingeschlossen: *Retinit*, *Bernstein* und *Bergtalg*.

Die Steinkohlen, *Schwarzkohlen*, haben wohl ein höheres Alter als die Braunkohlen; sie scheinen meist das Vermoderungsproduct von urweltlichen Monokotyledonen, namentlich Farrenkräutern, Lykopodien und Equiseten, zu sein; sie kommen meist in grossen Lagern vor, die mit Schieferthon und Sandstein abwechseln; es zeigt sich an ihnen keine Holztextur mehr, sie sind weit compacter und dichter als Braunkohle, schwerer als Wasser; ihrem Kohlenstoffgehalte nach sind sie sehr von einander verschieden; die schwerste, dichteste und kohlenstoffreichste Steinkohle ist der *Anthracit*.

Alle Steinkohlen enthalten mehr oder weniger Wasserstoff, etwas Sauerstoff und auch Stickstoff; ihrem verschiedenen Gehalte an Wasserstoff verdanken sie ihr verschiedenes Verhalten in der Hitze, einige zerfallen bei der Destillation zu Pulver, *Sandkohle*, andere sintern etwas zusammen, *Sinterkohle*, und noch andere bilden nach dem Glühen schwarze, geschmolzene, glasige Massen, *Backkohle;* letztere enthalten am meisten Wasserstoff und geben die grösste Menge ölbildendes Gas; die Rückstände der ausgeglühten Backkohle nennt man *Coaks*.

Idryl, C_3H; der sogenannte *Stupp* wird in Idria als Nebenproduct bei der Verarbeitung bituminöser Quecksilbererze gewonnen; aus diesem wird es durch Alkohol ausgezogen, in concentrirter, siedend heisser Essig-

säure gelöst und dann in Alkohol umkrystallisirt; weisse, lockere Masse, aus feinen Krystallblättchen bestehend, ohne Geruch und Geschmack, schmilzt bei + 86° und sublimirt sich unzersetzt; in Alkohol, Aether, Terpenthinöl und Essigsäure löst es sich nur bei der Siedehitze leicht auf; concentrirte Schwefelsäure färbt sich damit goldgelb; alle Lösungen irisiren stark.

Idrialin, $C_{42}H_{14}O$, sublimirt sich beim Schmelzen des idrianer Quecksilberlebererzes; man erhält es jedoch besser durch Auskochen des Lebererzes mit reinem Terpenthinöl; aus dem Oel schiesst das Idrialin in feinen farblosen Krystallen an, schmilzt schwierig und zersetzt sich dabei; unlöslich in Wasser und wenig in Alkohol und Aether; von concentrirter Schwefelsäure wird es mit indigblauer Farbe aufgelöst.

Bergtalg. Man findet hiervon verschiedene Arten, fast alle sind aber den bisherigen Untersuchungen nach sauerstofffreie Kohlenwasserstoffverbindungen; so ist der *Hatchetin* oder *Scheererit* ein Gemenge von polymeren Stoffen = CH_2, der *Ozokerit* von Stoffen, deren Zusammensetzung = CH; ein anderer Bergtalg wurde aus Stoffen bestehend gefunden; deren Zusammensetzung = C_2H war.

Zersetzung organischer Körper durch Wärme.

Im Allgemeinen folgt die Umwandlung organischer Körper beim Erhitzen denselben Gesetzen, die wir bei der Fäulniss kennen gelernt haben; findet zumal die Zersetzung der organischen Substanz bei erhöhter Temperatur im Wasser oder wenigstens im feuchten Zustande statt, so sind die Erscheinungen dieser Metamorphose fast nur dem Grade des Bedingnisses, nicht dem Wesen des Processes nach verschieden.

Wie sich Blausäure bei der Fäulniss in Ameisensäure und Ammoniak zerlegt, so zerfallen im Wasser Oxalursäure bei 100° in Oxalsäure und Harnstoff ($C_6H_3N_2O_7 + HO = C_4O_6 + C_2H_4N_2O_2$) und Asparagin bei 150° in Asparaginsäure und Ammoniak ($C_8H_8N_2O_6 + HO = H_4NO + C_8H_5NO_6$).

Durch gelindes Erwärmen mancher Substanzen wird schon eine Störung im Gleichgewichte der näheren oder entfernteren Bestandtheile und somit eine Umlegung der Atome bewerkstelligt; das vorsichtige Erwärmen bis zum Schmelzpunkte, das *Rösten* mancher organischer Substanzen giebt hierzu deutliche Beispiele.

So wird das Stärkmehl beim Rösten in Gummi, der Rohrzucker in Schleimzucker verwandelt.

Ganz so wie bei der Fäulniss findet auch beim Erhitzen organischer Körper ohne Wasser entweder eine Theilung des Kohlenstoffs in den Wasserstoff und den Sauerstoff der Substanz statt, indem sich Kohlensäure, Kohlenoxyd und eine den ganzen Wasserstoff enthaltende Substanz erzeugt, oder der Sauerstoff der Substanz bildet mit einem Theile Wasserstoff und Kohlenstoff Wasser und Kohlensäure, wobei Kohlenstoff und Kohlenwasserstoffverbindungen abgeschieden werden.

Indessen wirkt die Wärme, vorzüglich bei Abwesenheit von Wasser und verhindertem Luftzutritt, d. h. bei der *trocknen Destillation*, zugleich disponirend; sie bedingt nämlich vorzüglich die Bildung solcher Substanzen, die bei höherer Temperatur Gasform annehmen; denn die Zersetzungsproducte selbst sind sehr verschieden nach der Temperatur, der eine organische Substanz ausgesetzt wurde. Es lassen sich in dieser Hinsicht sogar gewisse Perioden der Zersetzung unterscheiden.

In der ersten Periode, bei Anwendung der geringsten Hitzegrade, entstehen gewöhnlich neben Wasser und Kohlensäure jene Säuren, die man mit dem Namen der brenzlichen belegt und die meist ein einfacheres Radical haben als der zersetzende Körper; oder es bilden sich leicht entzündliche, wasserstoffreiche Substanzen, die bei gewöhnlicher Temperatur fest werden, *Brandharze*, *Brandöle*, *fettartige Körper* u. s. w.

In der zweiten Periode, bei gesteigerter Temperatur, werden diese Körper selbst wieder zersetzt, der Sauerstoff der gebildeten *Brenzsäure* verbindet sich mit einem Theile Wasserstoff zu Wasser, ein anderer Theil Sauerstoff mit Kohlenstoff zu Kohlenoxyd und Kohlensäure; es entstehen neue sauerstoffarme Körper, Kohlenwasserstoffverbindungen fester, flüssiger und gasiger Art; zugleich findet auch in diesem Grade Abscheidung von Kohle statt.

In der letzten Periode der Zersetzung, bei den stärksten Hitzegraden, bilden sich nur rein anorganische Verbindungen; Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxyd, ölbildendes Gas, Sumpfluft, reines Wasserstoffgas und Kohlenstoff scheiden sich ebenfalls aus.

Nicht alle Körper durchlaufen bei ihrer Zersetzung diese drei Perioden; je zusammengesetzter ein organischer Körper ist, je zusammengesetzter seine Radicale selbst sind, desto vielfacher, desto mannigfacher, desto verschiedenartiger werden seine Zersetzungsproducte bei verschiedenen Temperaturen sein.

Der ganze Verlauf der trocknen Destillation besteht in der wiederholten

Bildung von Radicalen, die, je länger und je mehr sie der Hitze ausgesetzt sind, immer um so einfacher werden, bis sie sich endlich zu ganz einfachen, binären, anorganischen Verbindungen constituiren. Dies gilt insbesondere stickstoffhaltigen Körpern, die meist zusammengesetztere Radicale haben. Bei ihnen lassen sich daher jene verschiedenen Perioden weniger genau unterscheiden; doch behauptet auch hier schon in dem ersten Grade der Stickstoff seine Verwandtschaft zum Wasserstoff, während auf der andern Seite sich meist Kohlensäure, Wasser, Kohlenwasserstoffverbindungen und Oxyde derselben erzeugen.

Daher erkennt man stickstofffreie organische Körper meist daran, dass sie bei der trocknen Destillation sauer reagirende Producte liefern, während die Zersetzungsproducte stickstoffhaltiger Körper alkalisch reagiren.

Jene Producte der trocknen Destillation organischer Körper vermehren sich noch, wenn der zersetzten Substanz ein anorganischer Körper beigemengt war, welcher zugleich praedisponirend wirkte. (S. unten.)

Destillationsproducte organischer Säuren.

Die Zersetzungen organischer Säuren in der Wärme sind zur Zeit am genauesten studirt worden, theils weil ihre Reaction meist einfacher und demnach ihre Producte weniger complicirt sind, theils weil ihre Zusammensetzung selbst am genauesten bestimmt werden kann. Bei den meisten organischen Säuren hat man gefunden, dass in der ersten Periode der trocknen Destillation in der Regel neue Säuren mit einfacherem Radicale, *Brenzsäuren*, unter Abgabe von Wasser oder Kohlensäure oder von beiden gebildet werden; ja es hat sich herausgestellt, dass in dieser ersten Periode sehr wesentliche Unterschiede in den Zersetzungsproducten bei oft einander sehr naheliegenden Temperaturgraden statt haben.

Gallussäure liefert bei 210° Pyrogallussäure und Kohlensäure, bei 250° Metagallussäure, Kohlensäure und Wasser, Aepfelsäure bei 150° Fumarsäure und Wasser, bei 200° Equisetsäure und Wasser, Weinsäure und Traubensäure bei 190° Brenzweinsäure, Wasser und Kohlensäure, über 200° Brenztraubensäure und dieselben Nebenproducte.

In der Regel wird bei der trocknen Destillation der Säuren zugleich die Ausscheidung von etwas Kohle und die Bildung von einer bräunlichen, öligen Substanz bemerkt; diese Erscheinungen sind immer von einer theilweisen Zersetzung der Brenzsäure selbst herzuleiten, wie sich von selbst ergiebt, wenn man die Zusammensetzung der Brenzsäure mit der der ursprünglichen Säure vergleicht.

Die Brenzsäuren, so wie sie ausser den erwähnten Säuren auch *Citronensäure*, *Mekonsäure*, *Chinasäure* und *Schleimsäure* liefern, sind meistens nur bei der Temperatur flüchtig, bei welcher sie gebildet wurden; werden sie viel über jene Temperatur hinaus erhitzt, so zersetzen sie sich nach den oben angeführten Regeln.

Die wichtigsten flüchtigen, durch Destillation nicht zersetzbaren Säuren sind: *Essigsäure, Ameisensäure, Bernsteinsäure* und *Benzoësäure;* dieselben werden aber zerlegt, wenn man sie durch glühende Röhren leitet oder wenn man sie an Basen bindet und erhitzt. (S. unten.)

Destillationsproducte der Pflanzenalkaloide.

Wegen der höchst complicirten Zusammensetzung der Pflanzenbasen ist das Verhalten dieser Körper bei der trocknen Destillation noch wenig untersucht. Die bisherigen Beobachtungen über ihre Zersetzung in der Hitze haben nur gelehrt, dass diese den Destillationen anderer stickstoffhaltiger Körper nicht unähnlich ist.

Destillationsproducte der Fette.

Unterwirft man die Fette und fetten Oele vorsichtig der trocknen Destillation, so fangen sie bei 300° bis 320° an, in eine dem Sieden ähnliche, wallende Bewegung zu gerathen, wobei sich zunächst Wasserdämpfe entwickeln, die als die Producte der ersten Zersetzung anzusehen sind; denn schon hat das Fett nach ihrem Entweichen eine Veränderung erlitten. Bald darauf entwickeln sich auch Kohlensäure, entzündliche Gasarten und Dämpfe; sammelt man die letzteren in einer wohl abgekühlten Vorlage, so findet man meist die den einzelnen Fettarten entsprechenden Fettsäuren, vorzüglich *Elaïnsäure*, *Margarinsäure* und *Stearinsäure*, neben diesen aber auch noch eine flüchtige, die Augen und Nase sehr reizende Substanz, *Akroleïn*, und eine flüchtige, in Wasser lösliche, Lakmus röthende Fettsäure, *acidum sebacicum*, $C_{10}H_8O_3$, so wie auch grössere oder geringere Mengen von Benzoësaure und Essigsäure.

Erhitzt man diese Zersetzungsproducte von Neuem bei höherer Temperatur, oder unterwirft man die Fette selbst einer sehr jäh steigenden Hitze, glüht man sie z. B. mit Sand, Ziegelmehl, Coakspulver u. dergl., oder lässt man sie auf rothglühende, feste Körper fliessen, so erfolgt sogleich eine vollkommene Zersetzung, indem sich hier aus den sauerstoffarmen

Körpern fast nur leicht entzündliche Kohlenwasserstoffverbindungen, namentlich ölbildendes Gas und demselben analog zusammengesetzte Körper (*Triyl*, $C_3H_{1\,1/2}$ und *Ditetryl*, C_2H_2?), erzeugen.

Destillationsproducte der Harze.

Die Harze verhalten sich im Allgemeinen in der Hitze als sehr kohlenstoff- und wasserstoffreiche Körper, den Fetten nicht unähnlich; werden sie nämlich vorsichtig in verschlossenen Gefässen erhitzt, so liefern sie ausser ein wenig Wasser und den gewöhnlichen gasigen Producten vorzüglich sogenannte *Brandsäuren* und *Brandöle*, d. h. Körper, welche, den Harzen gleich, in Wasser unlöslich, auflöslich in Alkohol, meist Lakmus röthen und sich mit Basen verbinden können, auf der andern Seite aber Körper, die rücksichtlich ihrer Zusammensetzung und ihrer physikalischen Eigenschaften, sehr den in der Natur vorkommenden aetherischen Oelen gleichen und auch nicht den widrigen Geruch der gewöhnlichen Zersetzungsproducte organischer Körper haben. Diese Brandöle sind höchst wahrscheinlich nach der Art und Zusammensetzung des zersetzten Harzes höchst verschieden.

Fremy erhielt ein solches Oel bei vorsichtig geleiteter Destillation eines Harzes; dasselbe, von ihm *Resineïn* genannt $= C_{20}H_{15}O$, ist farblos, von schwachem Geruch, siedet bei 250°, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, leicht in Aether.

Ganz wie die Fette werden die Harze durch schnell gesteigerte Temperatur unter Zurücklassung von wenig Kohle hauptsächlich in ölbildendes Gas und flüchtige, flüssige und feste Kohlenwasserstoffverbindungen zersetzt.

Einige Körper letzterer Art, welche es gelungen ist aus dem bei der Leuchtgasbereitung durch Fichtenharz (von *Pinus maritima*) beim Abkühlen erhaltenem Oele abzuscheiden, sind folgende:

Harznaphtha, C_7H_4, ein farbloses flüchtiges Oel, welches in der Kälte nicht erstarrt, bei 108° unzersetzt überdestillirt, in Wasser unlöslich ist, sich aber leicht in Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen auflöst.

Harzthran, *Retinol*, C_8H_4, ein farbloses Oel, welches bei 240° siedet und vorzüglich gut den Schwefel auflöst.

Retisterin, C_6H_7 (?), weisse, perlmutterglänzende Blättchen, die bei 67° schmelzen und bei 325° sieden, in Wasser unlöslich sind, sich aber in kochendem Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen leicht auflösen.

Wird Drachenblut der trocknen Destillation unterworfen, so bilden sich Kohlensäure, Kohlenoxyd, Benzoësäure, Essigsäure und ein schwärzlich rothes Oel. Destillirt man letzteres wiederholt bei + 180°, so erhält man das Oel farblos. Dieses zerfällt unter 186° oder beim Destilliren mit einem fetten Oele in 2 Kohlenwasserstoffe, nämlich in *Dracyl*, $C_{14}H_8$, welches identisch ist mit dem S. 313 beschriebenen *Toluol*, und in Draconyl, $C_{14}H_7$; das letztere ist weiss,

fest, von Perlmutterglanz, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Kali, löslich in fetten und flüchtigen Oelen; für sich allein nicht flüchtig; rauchende Salpetersäure bildet *Nitrodraconyl*, $C_{14}H_6NO_4$, eine gelblich-weisse, käsige Substanz, die in Wasser, Alkohol, Aether, Säuren und Alkalien unlöslich ist.

Durch trockne Destillation des Harzes von Tolubalsam wird das S. 313 beschriebene *Toluol* erhalten.

Destillationsproducte des Holzes.

Die Zersetzungsproducte des Holzes bei der trocknen Destillation sind genauer untersucht als die meisten der vorerwähnten Körper, da zum Behufe des gewöhnlichen Lebens das Holz einem solchen Processe öfter unterworfen wird, um daraus *Kohlen*, *Theer* oder *Holzessig* zu gewinnen.

Die Zersetzungsproducte der Verkohlung des Holzes sind wie die aller anderen Körper, je nach der angewendeten Temperatur qualitativ und quantitativ höchst verschieden. Die Zersetzung des Holzes beginnt schon bei 150°, hierbei entwickelt sich vorzüglich Wasser und Kohlensäure; mit Erhöhung der Temperatur tritt immer wieder eine neue Gasentwicklung ein, bis in der Rothglühhitze alle Entmischung des Holzes beendigt ist; bei einer solchen langsamen Zersetzung des Holzes wird mehr Kohle, Kohlensäure und Kohlenwasserstoffgas erzeugt, aber weit weniger Theer und Holzessig, als bei einer Zersetzung in schnell vermehrter Hitze.

Es liegt am Tage, dass jene Producte auch zum Theil nach der Art des Holzes höchst verschieden sein müssen; denn obgleich die Holzfaser selbst in allen Holzarten ziemlich gleich ist, so müssen doch die Nebenbestandtheile, wie Harze, Gummi u. s. w. die Producte wesentlich verschieden machen. Immer hat man jedoch gefunden, dass bei der trocknen Destillation des Holzes sich im Anfange ein ziemlich reines Wasser, alsdann eine schwächer und später eine stärker saure Flüssigkeit, *Holzsäure*, und endlich eine Menge von brenzlichen Substanzen entwickelt, die sich zu einer braunen, zähen, dickflüssigen Masse, dem *Theer*, condensiren.

Die saure Reaction und der stechende Geruch jener wässrigen Flüssigkeit rührt von dem Gehalte derselben an Essigsäure her; diese ist zum Theil mit Brandharz und Brandöl verbunden; ausser diesen Körpern hat man in der gewöhnlichen Holzsäure noch eine eigenthümliche stickstoffhaltige Substanz von brauner Farbe und stinkendem Geruche und eine spirituöse Flüssigkeit, den *Holzgeist*, gefunden. Vergl. *Methyloxyd*, S. 459.

Die bei der trocknen Destillation des Holzes und anderer vegetabilischer Substanzen später gesammelte, dicke, zähe, übelriechende Flüssigkeit besteht hauptsächlich aus mit Essigsäure gesättigten Brandölen und Brandharzen; ausserdem hat Reichenbach aber noch mehrere eigenthümliche Substanzen durch wiederholte Destillationen und verschiedene Behandlung aus dem Theer selbst wieder ausgeschieden, von denen es sich meist nicht mit Bestimmtheit darthun lässt, ob sie Producte der ursprünglichen Destillation des Holzes oder erst Producte der wiederholten Destillation des Theers sind.

Brandöle sammeln sich fast bei jeder trocknen Destillation je nach der angewendeten Temperatur und der Art der zersetzten Substanz in verschiedener Menge und verschiedenen Eigenschaften an. Im Allgemeinen sind die zuerst übergehenden Oele farblos, dünnflüssig, von widrigem Geruche und brennendem Geschmacke, leicht entzündlich, mit gelber, russender Flamme verbrennend. Viele derselben absorbiren aus der Luft Sauerstoff und färben sich dann braun und schwarz, indem sie sich, wie die aetherischen Oele, verharzen; derselbe Process wird durch schwefelsaures Eisenoxyd bedingt, welches zu Oxydul reducirt wird.

In Alkohol, Aether und fetten Oelen sind sie leicht löslich, unlöslich in Wasser; mit Schwefelsäure bilden sie eigenthümliche Säuren, die selbst mit Baryt und Bleioxyd lösliche Salze geben; von Salpetersäure werden sie verharzt; für Harze und selbst für Caoutchouk sind sie gute Lösungsmittel; das letztre lassen sie, wenn sie harzfrei sind, beim Verdunsten mit allen seinen frühern Eigenschaften zurück.

Der leichtere Theil der Brandöle, welcher bei der trocknen Destillation des Holzes sowie der der Steinkohlen entsteht, ist ein Gemenge mehrerer *homologer Kohlenwasserstoffe,* Toluol, $C_{14}H_8$ (vergl. S. 313), ferner Xylen, $C_{16}H_{10}$, welches zwischen 128 und 130⁰ siedet, mit Salpetersäure *Nitroxylen,* $C_{16}H_9NO_4$ und *Binitroxylon,* $C_{16}H_8N_2O_8$, liefert, (beide letzteren Stoffe geben mit Schwefelammonium Basen, das *Xylidin,* $C_{16}H_{11}NO_4$ und *Nitroxylidin,* ($C_{16}H_9N_2O_8$), ferner Cumol, $C_{18}H_{12}$ (vergl. S. 312), und endlich einen dem Cumol und Mesitilol isomeren Kohlenwasserstoff, der aber erst zwischen 164 und 168⁰ siedet.

Brandharze gehen bei der trocknen Destillation meist später über als die Oele, jedoch geht mit den Oelen meist etwas Harz und mit den Harzen etwas Oel über; die Verhältnisse, in welchen diese beiden Gattungen von Körpern in den Destillationsproducten vorkommen, sind übrigens sehr verschieden. Die Brandharze ähneln im Allgemeinen sehr den gewöhnlichen Harzen, jedoch zerfallen sie selbst wieder in zwei Unterabtheilungen, von denen die eine jene Harze umschliesst, welche meist mit Essigsäure

verbunden vorkommen, Lakmus röthen und andere saure Eigenschaften zeigen, während die andere die indifferenten Körper dieser Art umfasst.

Paraffin, ein dem ölbildenden Gase polymerer Körper, der aber wahrscheinlich aus mehrern polymeren Körpern besteht und vielleicht Melen (s. S. 503) und ähnliche Kohlenwasserstoffe von hohem Atomgewichte enthält, findet sich nicht blos im Holztheer, sondern auch in jenen theerartigen Massen, die sich bei der trocknen Destillation von andern vegetabilischen und animalischen Substanzen, von Braunkohlen, Alaunschiefern und Steinöl bilden.

Am besten erhält man es, wenn Buchentheer zur Trockenheit abdestillirt, und das in der Vorlage zu unterst befindliche Theeröl noch einmal destillirt wird, bis das übergehende dick zu werden anfängt; das nachher besonders aufgefangene Destillat ist Paraffin, welches durch Digeriren mit concentrirter Schwefelsäure bei 50° und Auflösen in kochendem Alkohol noch zu reinigen ist.

Das Paraffin ist weiss, krystallinisch, fettglänzend, ohne Geschmack und Geruch, schmilzt bei 43,7°, bildet bei höherer Temperatur weisse Dämpfe, und lässt sich unzersetzt destilliren; entzündet verbrennt es mit weisser, heller Flamme ohne Rus; es wird weder von Säuren, noch Alkalien, noch einem andern Körper zersetzt, löst sich nicht in Wasser und siedendem Alkohol, leicht in Aether, flüchtigen Oelen und warmen fetten Oelen auf; lässt sich mit Schwefel, Phosphor, Wachs, Harz zusammenschmelzen.

Eupion findet sich, besonders dem Paraffin anhaftend, in verschiedenen Theerarten und hauptsächlich in den Destillationsproducten fetter Oele.

Durch wiederholte Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure und mit kaustischem Kali und sehr langsame Destillation wird es gereinigt.

Das **Eupion**, welches höchst wahrscheinlich ein Gemenge mehrerer zum Theil polymerer Kohlenwasserstoffe ist, bildet eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit, welche das Licht nur schwach bricht; leitet Elektricität nicht, spec. Gew. = 0,655 bei 20°, ohne Geschmack; von schwachem, nicht unangenehmem Geruche, siedet bei 47°, destillirt unverändert über, löst sich in Alkohol, Aether, fetten und aetherischen Oelen, brennt mittelst eines Dochtes mit heller, nicht rusender Flamme, wird durch Mineralsäuren und ätzende Alkalien nicht zersetzt, lässt sich mit keinem Körper in bestimmten Proportionen verbinden, löst Iod, Schwefel, Phosphor, Fett und Harze ziemlich leicht auf.

Kreosot, $C_{26}H_{16}O_4$, findet sich in allen Destillationsproducten vegetabilischer und animalischer Körper: im Holzessig, der ihm seine antiseptische Kraft verdankt, findet sich ungefähr 1½ Procent davon, am meisten im Theer aus Torf.

Aus dem Holzessig erhält man es durch einen sehr complicirten Process; man sättigt nämlich den bis zu 70° erwärmten Essig mit verwittertem Glaubersalz, durch welches das brenzliche Oel abgeschieden wird; dieses Oel oder Buchentheer (welcher 20 bis 25% Kreosot enthält) wird zur Hälfte abdestillirt und das

Destillationsproduct noch einmal rectificirt und in einzelnen Portionen aufgefangen; so lange die übergehende Masse auf Wasser schwimmt, enthält sie Eupion und ist zu entfernen; die später kommende, untersinkende besteht grösstentheils aus Kreosot; dieses wird mit kohlensaurem Kali gemischt und dann abdestillirt, das Destillat mit verdünnter Phosphorsäure von Ammoniak befreit; so lange es noch durch Kali gebräunt wird, behandelt man es wiederholt mit Phosphorsäure und mit Kalilauge.

Das Kreosot, welches im Handel oft mit unreinem Phenyloxydhydrat verwechselt wird, ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit, bricht das Licht sehr stark, von durchdringend widrigem Geruche und brennendem, ätzendem Geschmacke, spec. Gew. = 1,037 bei 20⁰, ist nicht zum Gefrieren zu bringen, siedet bei 203⁰, leitet Elektricität nicht; wird nur wenig von Wasser aufgenommen (1 Th. in 80 Th. Wasser), mit Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff lässt es sich in jedem Verhältnisse mischen; es ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben, an der Luft wird es nach und nach gelblich, entzündet verbrennt es mit leuchtender, stark rusender Flamme; in Ammoniak löst es sich schon in der Kälte; durch Körper, die den Sauerstoff leicht abgeben, Silberoxyd, Quecksilberoxyd, Eisenoxyd, Salpetersäure wird es oxydirt und verharzt; von Kalilauge wird es aufgelöst und bräunt sich allmählich; durch Eisenchlorid wird es nicht verändert (giebt keine violette Färbung wie Phenyloxydhydrat); durch glühende Röhren geleitet wird es zersetzt: es löst Schwefel, Selen und Phosphor und eine Menge Salze, Alkaloide, Harze und fette Oele auf; Kalium oxydirt sich darin, von Schwefelsäure wird es roth, braun und endlich schwarz gefärbt; von Essigsäure wird es auch in der Wärme nur theilweise aufgelöst (Phenyloxydhydrat dagegen vollständig); mit Alkalien geht es krystallinische Verbindungen ein; es fällt Gummi und Eiweiss, nicht aber Leim aus seinen Lösungen, wirkt blutstillend, schützt organische Körper vor Fäulniss; färbt Fichtenholzspäne nicht; durch Behandlung mit chlorsaurem Kali bilden sich daraus die Körper *Hexachlorxylon,* $C_{26}H_6Cl_6O_6$, *Hexachlorhydroxylon,* $C_{26}H_{10}Cl_6O_6$, *violettes* Hexachlorhydroxylon, $C_{26}H_8Cl_6O_6 + 4\,HO$, und *gelbes* Hexachlorhydroxylon, $C_{26}H_8Cl_6O_6$.

Picamar ist der Körper, welcher allen empyreumatischen Stoffen den bittern Geschmack ertheilt.

Man gewinnt es aus dem Buchentheer (welcher 17 bis 20% davon enthält), indem man denselben destillirt und durch Fractionirung des Destillates dasjenige besonders auffängt, welches am dichtesten, am schwersten ist; das in der Kälte vom Paraffin abgeseihte Product wird mit Kalilauge versetzt; nach einiger Zeit scheiden sich Krystalle von Picamarkali ab; diese werden abgepresst und wiederholt in Kalilauge gelöst und umkrystallisirt, und endlich durch Phosphorsäure zersetzt und destillirt.

Das reine Picamar ist eine farblose, dickliche Flüssigkeit, von schwachem Geruche, ausnehmend bitterm, hintennach brennendem Geschmacke, spec. Gew. = 1,1 bei 20⁰, siedet bei 280⁰; ist nicht zum Gefrieren gebracht worden; Wasser nimmt kaum $^1/_{1000}$ davon auf, mit Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen lässt es sich in jedem Verhältnisse mischen; es löst Schwefel, Iod, Phosphor, Campher, Harze, Indigblau auf, geht mit Kali, Natron, Ammoniak und Kalkerde krystallinische Verbindungen ein, brennt mit Docht wie Oel.

Kapnomor bildet sich bei der trocknen Destillation der meisten Pflanzen- und Thierkörper.

Man stellt es dar, indem man die zuletzt übergehenden, im Wasser untersinkenden Theile des Destillats zur Sättigung der Essigsäure mit kohlensaurem Kali versetzt; hierbei scheidet sich ein Oel ab, welches durch wiederholtes Auflösen in Kalilauge (von 1,20 spec. Gew.), Zersetzen durch Schwefelsäure und Destilliren gereinigt wird.

Das reine Kapnomor ist eine klare, farblose Flüssigkeit von angenehm gewürzhaftem Geruche und sehr stechendem Geschmacke, spec. Gew. = 0,9775

bei 20°; es bricht das Licht sehr stark, leitet Elektricität nicht, siedet bei 185°, löst sich etwas in heissem Wasser, beim Erkalten trübt sich die Flüssigkeit; es löst sich leicht in Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen auf und dient dem Schwefel, Phosphor, mehrern organischen Säuren, Fetten, Harzen, Caoutchouc und Indigblau als Lösungsmittel. An der Luft bleibt es unverändert, es verbrennt nur durch Dochte mit heller, aber russender Flamme; mit Schwefelsäure bildet es eine purpurrothe Flüssigkeit, mit mehrern Salzen verbindet es sich, von Alkalien wird es verändert.

Cedriret wird aus dem rectificirten Brandöle des Buchentheers erhalten, indem man in demselben die Essigsäure zuerst mit kohlensaurem Kali sättigt und dann das Ganze in Kalilauge digerirt; die alkalische Lösung wird mit Essigsäure neutralisirt und darauf destillirt; man fängt nur die letzten $^{2}/_{3}$ des Destillates auf; diese haben die Eigenschaft, sich in Berührung mit atmosphaerischer Luft, noch schneller aber mit schwefelsaurem Eisenoxyd roth zu färben und sich in kleinen, rothen Nadeln auszuscheiden. Sie sind in der Hitze weder schmelzbar, noch flüchtig, entzündet verbrennen sie mit lodernder Flamme, von Schwefelsäure werden sie mit indigblauer, von Kreosot mit purpurrother Farbe aufgelöst; unlöslich sind sie in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen.

Pittakal bildet eine dunkelblaue, feste, abfärbende Masse, die wie Indigblau einen kupferrothen Strich annimmt; sie ist geruch- und geschmacklos, verkohlt beim Erhitzen und liefert ammoniakalische Producte; im Wasser ist sie unlöslich, löst sich aber in Säuren, vorzüglich Essigsäure, aus welcher sie durch Alkalien in schön blauen, mikroskopischen Krystallnadeln wieder gefällt wird; man erkennt die Gegenwart dieses Körpers im Theeröl daran, dass dieses auf Zusatz von Barythydrat da, wo es mit atmosphaerischer Luft in Berührung kommt, dunkelblau und endlich schwarz gefärbt wird.

Naphthalin, $C_{20}H_8$, ist seiner Zusammensetzung, sowie seinen Verbindungsverhältnissen nach ein dem Benzol, Styrol, Cumol, Toluol völlig analoger Körper, dem nur keine entsprechende Säure zur Seite steht.

Dasselbe scheint sich erst aus dem Theere von thierischen, vegetabilischen und einigen fossilen Stoffen theils durch höhere Temperatur, theils durch eine theilweise Oxydation zu bilden; man findet es daher im Rus, Ofenrauch und besonders in dem bei Erzeugung des Leuchtgases gebildeten Steinkohlentheer; es entsteht auch bei der trocknen Destillation des benzoësauren Kalks neben dem Benzon.

Man bereitet es durch Rectification des Steinkohlentheers; die dabei erhaltenen kleinen Krystalle werden wiederholt in Alkohol gelöst, umkrystallisirt und sublimirt.

Das Naphthalin krystallisirt in weissen, silberglänzenden Blättchen oder in langen, durchscheinenden Nadeln von brennend aromatischem Geschmack und Geruch, es ist schwerer als Wasser, schmilzt bei 79 bis 85°, siedet bei 210°; mit Wasserdämpfen gemengt destillirt es sehr leicht über, es ist entzündlich und verbrennt mit leuchtender Flamme, die einen dicken Rus erzeugt; in kaltem Wasser ist es unlöslich, von heissem wird etwas davon aufgenommen, in Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen ist es

leicht auflöslich. Von Essigsäure und Salzsäure wird das Naphthalin zu einer klaren, rothen Flüssigkeit aufgelöst.

Mit Salpetersäure behandelt giebt das Naphthalin gleich dem Benzol sehr verschiedene Producte, in denen meist ein Theil Wasserstoff durch ein und mehr Aequivalente NO_4 vertreten ist.

Nitronaphthalid, *Nitronaphthalase*, $C_{20}H_7 . NO_4$; Dinitronaphthalid, *Nitronaphthalose*, $C_{20}H_6 . 2\,NO_4$; *Nitronaphthaleïse*, $C_{40}H_{11} . 5\,NO_4$; Trinitronaphthalid, *Nitronaphthalise*, $C_{20}H_5 . 3\,NO_4$ u. a. m.

Wird Nitronaphthalin mit schwefligsaurem Ammoniak behandelt, so bilden sich *Naphthionsäure*, $C_{20}H_8N\,S_2O_5 . HO$, und die dieser isomere *Thionaphthaminsäure*.

Wird Naphthalin oder besser Naphthalinchlorid mit Salpetersäure behandelt, so bildet sich Phthalinsäure, $C_{16}H_4O_6 + 2\,HO$, *Dekatetrylsäure*. Diese Säure entsteht auch neben Oxalsäure durch Behandlung des Alizarins mit Salpetersäure oder ähnlichen Oxydationsmitteln und wurde daher früher auch *Alizarinsäure* genannt; sie bildet aus Wasser krystallisirt grosse, farblose, rhombische Tafeln von saurem Geschmack, schmilzt bei 105⁰ und sublimirt bei höherer Temperatur, indem sie wasserfrei wird (*Pyralizarinsäure*); sie löst sich in Wasser und Weingeist, röthet Lakmus; mit Basen bildet sie meist lösliche und krystallisirbare Salze. Mit Ammoniak giebt sie das Phthalimid (ähnlich dem Succinimid), $C_{16}H_4O_5 . H_2N$, einen in Nadeln krystallisirbaren Körper. Nitrothalinsäure, $C_{16}H_3NO_5 + 2\,HO$, gehört auch zu den Zersetzungsproducten des Naphthalins durch Salpetersäure; sie krystallisirt in schönen, rhombischen Tafeln.

Durch Einwirkung von Chlor auf Naphthalin entstehen eine Menge Körper, in welchen ein Theil Sauerstoff des Naphthalins durch aequivalente Mengen Chlor vertreten ist; diese Chlorverbindungen, oft noch salzartig mit Chlorwasserstoff verbunden, sind folgende: *Chlornaphthalase*, $C_{20}H_7Cl$; *salzsaure Chlornaphthalase*, $C_{20}H_7Cl + HCl$; *Chlornaphthalese*, $C_{20}H_6Cl_2$; *salzsaure Chlornaphthalese*, $C_{20}H_6Cl_2 + 2\,HCl$; *Chlornaphthalise*, $C_{20}H_5Cl_3$; *Chlornaphthalose*, $C_{20}H_4Cl_4$; *salzsaure Chlornaphthalose*, $C_{20}H_4Cl_4 + 2\,HCl$.

Das Naphthalin lässt sich nach seinem Verhalten zu Chlor sowohl als zu Salpetersäure, als eine Verbindung von 2 Kohlenwasserstoffen, nämlich $C_{16}H_4$ und C_4H_4 ($= C_{20}H_8$), betrachten, wofür namentlich auch das Zerfallen desselben durch Salpetersäure in Oxal- und Phthalinsäure spricht.

Mit Schwefelwasserstoff giebt die Nitronaphthalase das S. 393 beschriebene *Naphthalidin*.

Mit Schwefelsäure können aus dem Naphthalin folgende Verbindungen erhalten werden: *Naphthalinunterschwefelsäure*, $C_{20}H_8 . S_2O_5$, *Naphthinunterschwefelsäure*, $C_{11}H_9O . S_2O_5$, *Sulphonaphthalin*, $C_{20}H_8 . SO_2$, und *Sulphonaphthalid*, $C_{24}H_{10}S\,O_2$.

Paranaphthalin, $C_{15}H_6$, wird durch fractionirte Destillation aus dem Steinkohlentheer gewonnen; die zweite Hälfte des Destillats behandelt man nämlich mit etwas Terpenthinöl; das in diesem aufgelöste Paranaphthalin schiesst beim Abkühlen bis — 10⁰ daraus in blättrigen Krystallen an; es schmilzt bei 180⁰, siedet über 300⁰, lässt sich selbst sublimiren, ohne bis zum Schmelzen erhitzt worden zu sein; es löst sich nicht in Wasser, Alkohol und Aether, aber leicht in Terpenthinöl; von Schwefelsäure

wird es mit schmutziggrüner Farbe aufgelöst, von Salpetersäure mit Heftigkeit zersetzt.

Aus dem Steinkohlentheer sowohl, als aus andern Destillationsproducten hat man noch eine Menge Stoffe dargestellt, die bald mehr, bald weniger genau untersucht sind; hierher gehören z. B. *Chrysin*, *Pyrin*, *Anilin*, *Leucolin*, *Petinin*, *Picolin* u. s. w.

Kienöl. Bei der Destillation harzreicher Hölzer sammelt sich in der zuerst übergehenden Flüssigkeit ein Harz an, welches mit Wasser destillirt das sogenannte Kienöl giebt; dasselbe ist anfangs wasserklar, wird aber an der Luft sehr bald gelb und dicklich, riecht unangenehmer als Terpenthinöl; es ist eine Auflösung von Brandharz in einem Gemenge von Brandöl und Terpenthinöl.

Verwandt mit diesem ist das zur Fabrication künstlichen Rums und Juchtenleders angewendete *Birkenöl.*

Caoutchoucöl s. S. 618.

Steinkohlentheeröl wird durch Destillation des Steinkohlentheers mit Wasser erhalten; es ist blassgelb gefärbt, spec. Gew. ungefähr 0,93, wird allmählich an der Luft braunroth, ist von äusserst widrigem Geruche, sehr flüchtig, ein sehr gutes Lösungsmittel für Harze und Caoutchouc.

Bernsteinöl. Bei der trocknen Destillation des Bernsteins sammeln sich im Halse der Retorte Krystalle von Bernsteinsäure und in der Vorlage ein braungelbes Oel an, welches aus einem mehr und einem weniger flüchtigen Oele, Brandharz und Brandsäure und einem krystallisirbaren, flüchtigen Harze, *Bernsteincampher*, besteht. Das Bernsteinöl wird meist zu medicinischem Behufe angewendet und zu dem Zwecke entweder mit Wasser oder so rectificirt, dass nur die ersten $^{2}/_{3}$ davon aufgefangen werden (*Oleum succini rectificatum*); es ist alsdann farblos oder blassgelblich, spec. Gew. ungefähr 0,80.

Mit 3 Theilen rauchender Salpetersäure vermischt liefert das unrectificirte Oel den *künstlichen Moschus*, ein braungelbes, weiches Harz, welches nach Moschus riecht und Lakmus röthet.

Hirschhornöl, *Oleum cornu cervi foetidum*, *Oleum animale empyreumaticum*, wird nicht blos durch trockne Destillation des Hirschhorns, sondern auch der meisten andern thierischen Substanzen, Knochen, Fleisch, Blut u. s. w. gewonnen. Die anfangs übergehende Flüssigkeit ist gelb, dünnflüssig, das darauf folgende wird aber immer dicker und brauner; das Destillat enthält ausser dem flüchtigen Oele Harze, Ex-

tractivstoffe, Brandsäure, Paraffin, Eupion und besonders Ammoniak an Essigsäure, Blausäure und Kohlensäure gebunden.

Wird dieses unreine Oel noch einmal einer Destillation bei sehr niedriger Temperatur oder mit Wasser gemischt unterworfen und blos der zuerst übergehende, farblose oder gelbliche Theil aufgefangen, so erhält man das *Oleum animale Dippelii, Oleum animale aethereum.* Dieses ist farblos, dünnflüssig, von abscheulichem Geruche, wird am Lichte und an der Luft gelb, bräunlich und dickflüssig; von Wasser wird es nur wenig aufgenommen, löst sich leicht in Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen; es reagirt alkalisch und wird durch Salpetersäure verharzt.

Es scheint selbst ein Gemenge mehrerer ölartiger Körper zu sein.

Assamar ist ein Product des Röstens organischer Körper, das die Ursache des bittern Geschmacks der Rinde gerösteter Speisen, Brot, Braten u. s. w. ist; man zieht das spirituöse Extract gerösteten Weizenbrotes mit absolutem Alkohol aus; der Rückstand des alkoholischen Extracts wird mit etwas Wasser zersetzt, durch Aether trennt man es dann noch von Fett, durch Behandlung mit Kalkmilch erhält man es als gelbe Masse, gummiartig, spröd, von rein bitterm, angenehmem Geschmacke, zieht an der Luft schnell Wasser an, löslich in Wasser und in heissem Weingeist, durch Aether wird es aus alkoholischer Lösung gefällt, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, Eisen und Bleisalze fällen es nicht.

Kohle.

Es ist erwähnt worden, dass bei der trocknen Destillation der meisten organischen Körper eine grössere oder geringere Quantität Kohle zurückbleibt. Da die Mehrzahl der organischen Körper in der Hitze erst schmilzt, so bekommt die zurückbleibende Kohle meist das Ansehen einer geschmolzenen, blasigen oder zellenförmigen Masse von mehr oder weniger Glanz. Aus nicht schmelzenden, kohlenstoffreichen Körpern erhält man dagegen meist eine glanzlose Kohle, die sich als Skelet des zersetzten Körpers darstellt.

Die Eigenschaften der Kohle sind nun aber sehr verschieden, theils nach der Art des verkohlten Stoffes, theils nach dem Temperaturgrade, dem die Kohle zuletzt ausgesetzt wurde, theils nach den Substanzen, die ihr noch beigemengt sind. Es ist schon oben (S. 37) von der **Eigenschaft der Kohlen, Gase und Miasmen** zu absorbiren und **Farbstoffe** sowie **Extractivstoffe** auf sich niederzuschlagen, die Rede gewesen. Die Pflanzenkohle steht der Thierkohle rücksichtlich ihres Absorptionsvermögens für luftförmige Stoffe voran; die Kohle in der Hitze schmelzender Körper entbehrt jener Eigenschaft ganz, sobald sie noch

eine glänzende, zusammenhängende Masse von geschmolzenem Ansehen bildet und nicht weitern Behandlungen unterworfen worden ist; denn nur die Porosität der Kohle ist es, welche ein grösseres oder geringeres Vermögen für Gasabsorption bedingt. Kohle mit grösseren Poren, z. B. die des Korkes, absorbirt weniger Gas als solche mit kleineren Poren, z. B. Buxbaumkohle. Sehr dichte Kohle dagegen, deren Poren nur äusserst klein oder nicht zugänglich sind, entbehrt jenes Vermögens ganz, z. B. Graphit und jene Kohle, die sich absetzt, wenn aetherische Oele durch glühende Porzellanröhren geleitet werden. Die Gasabsorption und Condensation frisch ausgeglühter Kohle geschieht zuweilen so schnell und so heftig, dass die Kohlen in's Glühen gerathen und sich an der Luft von selbst entzünden.

Rücksichtlich der *Eigenschaft, aus Flüssigkeiten aufgelöste Materien auszuscheiden*, wird dagegen die vegetabilische Kohle von der animalischen bedeutend übertroffen; indessen hat auch diese jene Eigenschaft nur in geringem Grade oder gar nicht, so lange sie noch nicht mit einem kohlensauren Alkali zusammengerieben und von neuem ausgeglüht worden ist; auch hier ist die Porosität die Hauptbedingung.

Die Kohle schlägt aber nicht blos organische Substanzen, wie Farb- und Riechstoffe, nieder, sondern auch einige mineralische Körper, z. B. Kalkwasser, Iod aus Iodkaliumlösung, salpetersaures Bleioxyd und eine Menge basischer Metallsalze; Silber schlägt sie aus dessen Lösungen auf sich regulinisch nieder.

Der *Temperaturgrad, dem eine Kohle ausgesetzt* wird, bedingt erhebliche Unterschiede in den Eigenschaften derselben; im Allgemeinen hat man gefunden, dass durch sehr heftiges Glühen die Kohlen um ein Bedeutendes dichter werden (z. B. künstlicher Graphit in den Hohöfen) und folgende Eigenschaften erlangen: Elektricität zu leiten, in Berührung mit Zink negativ elektrisch zu werden, und die Wärme so gut zu leiten, dass sie sich nur sehr schwer entzünden lassen, indem die ganze Kohlenmasse erhitzt sein muss, damit sie sich an einer Stelle entzünden könne. Es ist aber bekannt, dass die gewöhnlichen, nicht sehr hohen Hitzegraden ausgesetzt gewesenen Kohlen schlechte Leiter für die Elektricität und Wärme sind und dass sie in Berührung mit Zink keine Elektricität erzeugen.

Die Verschiedenheit der Kohlen hängt endlich auch von den ihnen *beigemengten Theilen* ab; in jeder Kohle lassen sich immer noch Spuren von Wasserstoff nachweisen; der Verkohlungsrückstand der rein-

sten organischen Substanz ist noch nicht reiner Kohlenstoff. So gross auch die Verwandtschaft des Stickstoffs zum Wasserstoff ist, und so leicht sich bei der Zersetzung stickstoffhaltiger Körper Ammoniak entwickelt, so finden wir doch in dem Verkohlungsrückstande aller thierischen Körper noch an Kohlenstoff gebundenen Stickstoff, dessen Gegenwart sich durch Glühen der Kohle mit starken Basen aus der Bildung von *Cyan* ersehen lässt.

Enthielt die organische Substanz noch mineralische Stoffe, unterwarf man ganze organische Gewebe oder organisirte Stoffe der trocknen Destillation, so werden sich im Verkohlungsrückstande jene Mineralstoffe theils unzersetzt, theils verändert wiederfinden.

Chlormetalle und phosphorsaure Salze lassen sich meist unverändert aus der Kohle mit Wasser oder Säuren ausziehen, Kieselerde durch Alkalien. Dagegen werden die schwefelsauren Salze gewöhnlich als Schwefelmetalle wiedergefunden; manche Kohle entwickelt daher mit Salzsäure übergossen starken Geruch nach Schwefelwasserstoff; vorzüglich findet man aber in der Kohle kohlensaure Salze, da die meisten Verbindungen von organischen Säuren mit Mineralbasen sich durch Glühen in kohlensaure Salze verwandeln, solche Verbindungen aber gerade sehr häufig in thierischen und pflanzlichen Organismen vorkommen.

Unter allen vegetabilischen Stoffen wendet man am häufigsten das Holz an, theils um die zu verschiedenen Zwecken erforderliche Kohle zu erhalten, theils um Holzessig, Theer und andere Destillationsproducte zu gewinnen. Die *Verkohlung des Holzes* geschieht entweder bei sehr mangelhaftem Luftzutritt in Meilern oder Haufen, oder bei vollkommen abgehaltenem Luftzutritte in *Oefen* oder *Cylindern.*

Unter Meilern versteht man aus Holzkloben conisch oder halbkuglich zusammengesetzte Haufen, in deren Mitte, dem *Quandel*, ein hohler Raum gelassen ist, von dem aus vermittelst glühender Kohlen der Meiler angezündet wird. Man unterscheidet stehende und liegende Meiler; die erstern gleichen abgestumpften Kegeln, indem die meisten der Kloben bei solchen fast vertical mit nur sehr geringer Neigung nach dem Quandel zu aufgestellt sind. Bei den liegenden Meilern sind nur einige Kloben um den Quandel herum vertical aufgestellt, die übrigen liegen horizontal, divergirend um den Quandel herum geschichtet. Jeder Meiler wird, um den Luftzug zu verhindern, mit Sand, Rasen oder feuchten Kohlen (*Kohlenlösche*) bedeckt.

Die Verkohlung des Holzes in Haufen, *liegenden Werken*,

unterscheidet sich von der Meilerverkohlung nur dadurch, dass eine Masse in einer langen Reihe horizontal liegender Holzkloben von einer Seite her angezündet werden und sich nun von dem untern Ende nach dem obern, dem *Segel* (die Holzschicht ist nach dem hintern Theile zu ansteigend), die Verkohlung allmählich fortpflanzt, so dass also die Kohlen am untern Ende gezogen werden können, während nach dem Segel hin das Holz noch unverkohlt ist.

Bei der Meiler- und Haufenverkohlung gehen die flüchtigen Destillationsproducte meist verloren; man hat zwar Meiler in ummauerten Räumen und Gruben zu construiren versucht und angewendet, allein die Menge der Destillationsproducte war meist nicht gross und somit der Vortheil gering.

Es ist klar, dass bei unvollkommenem Luftzutritt nach dem einfachsten Gesetze chemischer Verwandtschaft sich der Wasserstoff meist mit dem hinzutretenden Sauerstoff zu Wasser vereinigen und somit eine geringere Menge Kohlenwasserstoffverbindungen erzeugen wird. Es geht zugleich hieraus hervor, dass der Gewinn an Kohlenstoff, wenn nicht aller Sauerstoffzutritt aufgehoben ist, bei der Meiler- und Haufenverkohlung bedeutender sein muss, da hier weniger Kohlenstoff zur Bildung von Kohlenwasserstoffverbindungen consumirt werden kann. In dem Ebenerwähnten ist auch der Grund zu suchen, warum die Verkohlungsmethoden in *Oefen* und *Cylindern* weit weniger Kohle und weit mehr Holzsäure und Theer zu liefern im Stande sind.

Die Oefen bestehen aus grossen Kasten von Eisenblech oder gusseisernen Platten; sie müssen luftdicht verschlossen und mit einer Mündungsröhre versehen sein, von welcher die Dämpfe zunächst in einen Abkühlungsapparat geleitet werden; die flüssig gewordenen Producte werden gemeiniglich in einer Cisterne gesammelt, die gasigen Producte aber in die Flamme unter dem Ofen zur Vermehrung der Hitze geführt.

Die Verkohlung des Holzes in eisernen Cylindern wird theils in derselben Art und zu demselben Zwecke, wie die in Oefen, vorgenommen, theils in etwas andrer Weise zur Darstellung einer noch wasserstoffhaltigen, zum Schiesspulver tauglichen Kohle angewendet. Im letztern Falle füllt man dünne eiserne Röhren oder Cylinder mit Stäben von weichem, porösem Holze und erhitzt sie unter immerwährendem Umdrehen nur bis zur Rothglühhitze. Die so erhaltene Kohle ist noch sehr wasserstoffhaltig, leicht entzündlich und leicht in Kalilauge löslich.

Daher es bei der Analyse des Schiesspulvers räthlich ist, den Schwefel nicht mit ätzenden Alkalien, sondern mit Schwefelkohlenstoff auszuziehen.

Das Verkohlen, *Vercoaken*, *Abschwefeln* der Steinkohlen wird ebensowohl in Meilern und Haufen, als in verschlossenen Oefen auf ähnliche Weise wie die trockne Destillation des Holzes vorgenommen, wobei die Zwecke auch eben so verschieden sind wie dort, theils um eine zur Feuerung brauchbare, besonders von Schwefel befreite Kohle zu erhalten, theils um den Steinkohlentheer, theils um das Leuchtgas zu gewinnen.

Auch Braunkohlen und Torf hat man einem Verkohlungsprocesse unterworfen.

Thierische Stoffe, wie Horn, Elfenbein, Knochen, Fleisch, Blut u. s. w., werden je nach der Art des zu erzielenden Productes theils in gusseisernen Cylindern, theils in eisernen Calcinirtöpfen, theils in eisernen Retorten der trocknen Destillation unterworfen. Auch in diesen Fällen leitet man meist die im Refrigerator nicht condensirten, elastisch flüssigen Körper auf die Feuerungsstelle, theils um die Hitze zu vermehren, theils um die abscheulich riechenden Miasmen zu zerstören. Man hat hierbei meist zwei Hauptzwecke im Auge: zuerst die Gewinnung von thierischer Kohle, *gebranntem Elfenbein*, welches theils zur Entfärbung, theils als schwarzfärbendes, unzerstörbares Mittel verwendet wird; auf der andern Seite dient dieser Process zur *Salmiakfabrication*, indem das hierbei sich bildende kohlensaure Ammoniak gesammelt, durch freie Schwefelsäure oder schwefelsaures Eisenoxydul in schwefelsaures Ammoniak verwandelt und dann weiter behandelt wird.

Der Bereitung des empyreumatischen, kohlensauren Ammoniaks, sowie der des Thieröles ist oben bereits Erwähnung gethan worden.

Unvollkommene Verbrennung organischer Körper.

Die meisten organischen Substanzen, namentlich diejenigen, die reich an Kohlenstoff und Wasserstoff, aber arm an Stickstoff und Sauerstoff sind, lassen sich in atmosphaerischer Luft entweder durch Anwendung hoher Hitzegrade oder durch Berührung mit einem brennenden Körper entzünden. Man darf jedoch nicht glauben, dass bei der Verbrennung organischer Körper, selbst bei dem vollkommensten Sauerstoffzutritt, die Elemente derselben sich unmittelbar mit dem Sauerstoff vereinigen. Selbst aus den Mitteln,

die nothwendig sind, um solche Stoffe zu entzünden, geht hervor, dass der vollkommenen Verbrennung derselben eine trockne Destillation vorangehen muss.

Durch einen bereits brennenden Körper werden gewöhnlich die zum Leuchten oder Heizen bestimmten Materien auf eine der trocknen Destillation ganz ähnliche Weise zersetzt, und nun sind es zunächst die gasförmigen Zersetzungsproducte, welche sich entzünden und die Art sowie die Form der Flamme bedingen. Die Verbrennungsproducte selbst sowie ihre Elemente verbinden sich nun aber keineswegs zu gleicher Zeit mit dem zuströmenden Sauerstoff, sondern in der Regel entzünden sich zuerst die wasserstoffreichen Materien und von deren Bestandtheilen zuerst der Wasserstoff selbst. Der Kohlenstoff verbindet sich nicht eher mit dem Sauerstoff, als bis aller Wasserstoff des dampfförmigen Körpers vollständig verbrannt ist; erst nachher entzünden sich, wenn noch Sauerstoff genug vorhanden ist, die bereits glühenden Kohlenstoffmolecüle. Nun ist aber bei der Verbrennung unsrer gewöhnlichen Brennmaterialien der Luftzug meist nicht so stark, dass eine zur vollkommenen Verbrennung aller durch die Hitze bereits zersetzten Materien und namentlich des Kohlenstoffs hinreichende Quantität Sauerstoff zugeführt würde; daher gehen bei den gewöhnlichen Verbrennungen noch eine grosse Menge Kohlenstofftheilchen und kohlenstoffreicher Zersetzungsproducte unverbrannt fort und schlagen sich meist aus der erkalteten Luft an feste Körper als *Rus* nieder.

An unsern gewöhnlichen leuchtenden *Flammen* wird der eben beschriebene Verbrennungsprocess bei näherer Betrachtung der einzelnen Theile derselben recht ersichtlich. In der Mitte der Flamme sieht man einen bläulichen Kegel, der aus den sich verflüchtigenden Zersetzungsproducten der organischen Substanz besteht und ganz dem aus den Gasröhren ausströmenden, noch unzersetzten Leuchtgase entspricht; dieser bläuliche Theil ist gleichsam von einem leuchtenden Mantel umgeben, in diesem geschieht die Verbindung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff der zuströmenden Luft; die weissglühenden, unverbrannten Kohlenstoffmolecüle bedingen das Leuchten dieses Theils der Flamme. Die Verbrennung des Kohlenstoffs geht erst in dem jene leuchtende Parthie einhüllenden, bläulichen Nebel vor sich.

Eine Flamme ist nur dann leuchtend, wenn *feste*, *feuerbeständige* Theilchen in ihr in's Weissglühen gerathen sind: daher zum Theil der starke Glanz der Phosphorflamme. Findet nicht hinreichender Zutritt

von Sauerstoff statt, so muss die Flamme an Leuchtkraft verlieren, indem die ausgeschiedenen Kohlenstofftheilchen nicht vollständig in's Glühen kommen können.

Bei der Bereitung des Ruses lässt man absichtlich den Sauerstoff nur sparsam zutreten, um die Verbrennung des Kohlenstoffs möglichst zu verhindern. So gewinnt man den *Kienrus* dadurch, dass man kieniges Holz, Theer oder Harz meist in Töpfen entzündet und nur spärlich Luft zutreten lässt; der hieraus sich entwickelnde dichte Rauch wird in Hütten geleitet, welche mit einem langen, meist liegenden Schornstein versehen sind; letzterer ist mit einer Kappe von Sackleinwand oder lockerm Flanell verschlossen; der Rus sammelt sich theils auf dem Boden und an den Wänden der Hütte, theils im Schornsteine an.

Man hat noch viele andre Methoden und Mittel, Rus zu verschiedenen Zwecken zu bereiten; so gewinnt man die feinern Sorten desselben durch Verbrennen von Weintrebern, Pfirsichkernen, Haselnüssen, vielen Oelen, z. B. die *chinesische Tusche* aus dem Oele von *Sesamum orientale* und *Bignonia tomentosa*.

Der zum Schwärzen bestimmte Rus wird noch einmal in Büchsen von Eisenblech ausgeglüht, um die harzartigen und andre, noch nicht vollkommen zersetzte Substanzen noch gänzlich zu zerstören.

Es ergiebt sich aus dem Obenerwähnten von selbst, dass der Rus nicht aus reinem Kohlenstoff besteht; er enthält in der Regel noch Brandöle, Brandharze extractartige Substanzen und Aschentheilchen. Braconnot hat in dem aus dem Ruse ausziehbaren Substanzen einen in Wasser löslichen Stoff gefunden, den er *Asbolin* genannt hat.

Zersetzung organischer Körper durch erhöhte Temperatur und Wasser.

Es sind schon in dem Obigem mehrere Beispiele namhaft gemacht worden von organischen Substanzen, welche durch Behandlung mit siedendem Wasser eine Umsetzung ihrer Bestandtheile erleiden; ja es ist schon aus der anorganischen Chemie bekannt, dass einzelne, dahin gehörige Körper schon in der Siedehitze des Wassers bald ihre physischen, bald ihre chemischen Eigenschaften verändern oder wohl auch vollkommen sich zersetzen. Das Kupferoxydhydrat verliert beim Kochen mit Wasser sein Hydratwasser; das Wasserstoffhyperoxyd, die Nitroschwefelsäure zersetzen sich schon weit unter dem Siedepunkte des Wassers.

Es ist in dem Obigen gezeigt worden, wie leicht, vorzüglich in organischen Körpern, das Gleichgewicht in der Zusammensetzung ihrer Elemente

durch die geringsten Agentien gestört wird; es ist daher nicht zu verwundern, dass eine erhöhte Temperatur und das bald als Base, bald als Säure auftretende Wasser in organischen Körpern so leicht Metamorphosen hervorzubringen im Stande sind. Sowie das Kupferoxydhydrat durch Kochen in Wasser und reines Oxyd zerlegt wird, zerfällt die Mekonsäure beim Sieden ihrer Lösung in Wasser, Kohlensäure und Komensäure. Häufiger aber noch finden wir, dass, wenn organische Substanzen mit Wasser einer erhöhten Temperatur ausgesetzt werden, bei Umwandlung des Körpers Wasser aufgenommen wird; so zersetzt sich das Oxamid, wenn es mit Wasser bis 200° erhitzt wird, unter Aufnahme von 2 At. Wasser in Ammoniak und Sauerkleesäure, das Asparagin bei 150° in Ammoniak und Asparaginsäure, die Oxalursäure bei 100° in Sauerkleesäure und sauerkleesauren Harnstoff (s. unter Oxalursäure), Harnsäure bei 200° in Ammoniak und eine gelbe, unlösliche Säure, Rohrzucker und Stärkmehl bei 200° in Dextrin und Krümelzucker.

Es ist klar, dass es bei diesen Umwandlungsprocessen blos auf eine Störung des Gleichgewichts in den Anziehungen der Radicale und Elemente ankommt, aus welchen die organischen Substanzen zusammengesetzt sind; denn wir finden, dass alle diese Zersetzungsprocesse auch durch stärker wirkende Agentien als das Wasser, d. h. vorzüglich durch Säuren und Alkalien bedingt werden; diese Körper wirken meist wohl nicht durch ihre eigne Verwandtschaft zu den Bestandtheilen jener Materien, sondern machen in den Elementen der organischen Substanz nur andre Affinitäten rege, als wodurch ihr chemischer Zusammenhang erhalten wurde.

Die meisten Pflanzenstoffe, namentlich die Cellulose und das Stärkmehl, werden durch längeres Kochen in Dextrin verwandelt.

Einwirkung von Chlor und ähnlichen Elementen auf organische Körper.

Lässt man Chlor, Brom oder Iod auf organische Substanzen einwirken, so geschieht es am häufigsten, dass diese Elemente der organischen Substanz Wasserstoff entziehen, indem sich eine Wasserstoffsäure jener Elemente bildet; allein gleichzeitig tritt anstatt des ausgeschiedenen Wasserstoffs eine aequivalente Menge Chlor, Brom oder Iod in die organische Verbindung ein. Am häufigsten wird in solchen Fällen nur 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Chlor ersetzt, allein öfter auch mehrere Aequivalente

durch die entsprechende Anzahl Chloraequivalente; ja zuweilen ist es gelungen, der organischen Substanz allen Wasserstoff zu entziehen und an dessen Stelle Chlor zu bringen, z. B. Chloressigsäure aus Essigsäure nach folgender Formel: $C_4H_3O_3 + 6\ Cl = 3\ HCl + C_4Cl_3O_3$.

Es ist auffallend, dass in diesen Fällen der elektropositive Wasserstoff durch das elektronegative Chlor in einer Verbindung vertreten werden soll; man ist deshalb bemüht gewesen, die Zusammensetzung jener Chlorverbindungen auf eine andre Art zu deuten.

So wurde von Berzelius die Chloressigsäure als eine Verbindung von Oxalsäure mit Chloroxalsäure angesehen, da $C_2O_3 + C_2Cl_3 = C_4Cl_3O_3$ ist. Das Chlorbenzoyl, welches gewöhnlich nach der Formel: $C_{14}H_5O_2 + Cl$ constituirt gedacht wird, sieht Berzelius als eine Verbindung von 2 At. Benzoësäure mit 1 At. eigentlichem Chlorbenzoyl = 2 At. $C_{14}H_5O_3$ + 1 At. $C_{14}H_5Cl_3$ an, eine Verbindung, welche der Zusammensetzung des flüchtigen Chromchlorids völlig entspricht. Dieses besteht bekanntlich aus 1 At. Chromsuperchlorid und 2 At. Chromsäure $= CrCl_3 + 2\ CrO_3$; dass dieses letztere wirklich so zusammengesetzt ist und nicht etwa $= CrO_2Cl$ angenommen werden darf, geht daraus hervor, dass das Superchlorid des Chroms in jener Verbindung durch entsprechende Chloride andrer Radicale ersetzt werden kann.

Diese Deutungsweisen der rationellen Zusammensetzung jener Körper, in denen für den ersten Blick Wasserstoff durch Chlor ersetzt zu sein scheint, sind aber oft sehr gesucht, ja lassen sich in den meisten Fällen nicht einmal durch deren Zersetzungsproducte oder auf irgend eine Weise wahrscheinlich machen. Deshalb ist es wohl am besten, wenn man sich vorläufig der Deutungsweise bedient, die der empirischen Zusammensetzung jener Stoffe am meisten entspricht; denn man braucht noch nicht Anhänger von Dumas' und Laurent's metaleptischen Ansichten (s. S. 459) zu sein, wenn man der leichtern Uebersicht und des leichtern Verständnisses halber die Formeln jener Körper so construirt, als ob Chlor an die Stelle des Wasserstoffs getreten sei, da eben eine solche Formel der empirischen immer am nächsten steht.

Nicht immer findet jedoch bei Einwirkung von Chlor oder ähnlichen Elementen eine solche Vertretung des Wasserstoffs statt, ohne dass das Radical oder der Typus des organischen Körpers zerstört würde; oft zerfällt die Verbindung in Oxyde und Chloride einfacherer Radicale.

Solche Zersetzungen haben wir oben bei der Einwirkung von Chlor auf Alkohol, auf Indigblau u. dergl. kennen gelernt; man vergl. namentlich S. 635.

Bei der Einwirkung von Chlor u. dergl. auf organische Substanzen spielt namentlich das Wasser, wenn solches zugegen ist, eine nicht unwichtige Rolle; das Chlor wirkt dann oft, wenigstens im Anfange seiner Action,

als einfaches Oxydationsmittel, indem es, das Wasser zersetzend, Salzsäure bildet und der *in statu nascenti* befindliche Sauerstoff sich mit der organischen Substanz verbindet oder diese in Oxyde einfacherer Radicale zerlegt.

Die Einwirkung des Chlors auf wässrigen Alkohol oder in Wasser angerührtes Indigblau liefert auch hierzu passende Belege.

In einigen seltnern Fällen geschieht es auch, dass, wenn Chlor auf eine im Wasser gelöste oder damit angerührte Substanz einwirkt, sich durch Wasserzersetzung nur Salzsäure und chlorige Säure bilden und die letztere sich mit der unversehrten organischen Substanz vereinigt.

Diesen Erfolg hat Mulder bei der Einwirkung von Chlor auf in Wasser vertheiltes Proteïn, Haematin und Glutin beobachtet; es bildet sich z. B. eisenfreies, chlorigsaures Haematin = $C_{44}H_{22}N_3O_6 + 6\ ClO_3$.

Einwirkung der Schwefelsäure auf organische Körper.

Die Schwefelsäure kann sich bei ihrer Action auf organische Substanzen in dreifacher Weise zeigen; erstens kann sie, ohne selbst eine Veränderung zu erleiden, eine Zersetzung oder Umwandlung einer organischen Substanz durch blossen *Contact* bedingen; zweitens kann sie vermöge ihrer grossen Verwandtschaft zum Wasser durch Wasserentziehung oder Wassererzeugung aus den Elementen der organischen Substanz eine vollkommene Zersetzung derselben hervorbringen und so die Bildung ganz neuer Producte bedingen; endlich kann sie selbst durch Zersetzung der organischen Substanz Körper erzeugen, mit denen sie sich unzersetzt verbindet oder als Unterschwefelsäure oder schweflige Säure vereinigt.

I. Was die zuerst namhaft gemachte Wirkungsweise der Schwefelsäure betrifft, so hat man diese jenen Erscheinungen beigezählt, die man von einer sogenannten *katalytischen Kraft* herleitet. Hierher gehört vorzüglich die Umwandlung des Stärkmehls, Gummis und Rohrzuckers in Stärkmehlgummi und Krümelzucker, die Zersetzung des Zuckers in Humin und Wasser, wenn diese Substanzen mit verdünnter Schwefelsäure digerirt werden.

Särkmehl, Gummi und wasserfreier Rohrzucker sind einander isomer = $C_{12}H_{10}O_{10}$ und nehmen in Folge der Gegenwart von Schwefelsäure 4 At. Wasser auf, um sich in krystallisirten Krümelzucker = $C_{12}H_{14}O_{14}$ zu verwandeln. Durch Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure verwandelt sich 1 At. wasserfreier Krümelzucker = $C_{12}H_{12}O_{12}$ in 1 At. Humin = $C_{12}H_6O_6$ und 6 At. Wasser = H_6O_6.

Obgleich sich diese Erscheinungen zur Zeit noch nicht auf eine genügende Weise nach Affinitätsgesetzen deuten lassen, so dürften doch spätere Erfahrungen lehren, dass für diese Processe sich die Erklärung finden wird, ohne deshalb zu der unbegreiflichen Kraft der Katalyse seine Zuflucht nehmen zu müssen; ganz so wie die früher von katalytischer Kraft hergeleitete Aetherbildung ihre Erklärung in der Entstehung und Zerlegung von doppelt schwefelsaurem Aethyloxyd gefunden hat.

II. Wirkt Schwefelsäure durch Wasserbildung vollkommen zersetzend auf organische Substanzen ein, so scheiden sich kohlenstoffreichere Substanzen aus, die noch sehr wenig untersucht sind; in der Regel bleibt aber die chemische Reaction der Substanz gegen die Schwefelsäure nicht hierbei stehen, sondern es findet zugleich eine Reduction der Schwefelsäure zu schwefliger Säure statt. Man bemerkt daher in den meisen Fällen, wo concentrirte Schwefelsäure mit organischen Substanzen in Berührung kommt, vorzüglich beim Erhitzen, Entwicklung von schwefliger Säure, wobei entweder zugleich Kohlenoxyd entsteht oder ein Oxyd eines zusammengesetzten Radicals erzeugt wird. So entsteht sehr häufig in solchen Fällen Ameisensäure; z. B. bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Rohrzucker, auf Stärkmehl u. s. w.

Es ist bereits früher erwähnt worden, dass bei der Zersetzung stickstoffhaltiger Substanzen durch Schwefelsäure vorzüglich die Ammoniakbildung in die Augen fällt, neben welcher immer eine höhere Oxydation eines zusammengesetzten Radicals stattfindet.

III. Am genauesten sind noch die Fälle untersucht, wo die Schwefelsäure selbst, unverändert oder in eine niedrigere Oxydationsstufe verwandelt, eine Verbindung mit der unzersetzten organischen Substanz oder einem ihrer Zersetzungsproducte eingeht und damit eine gepaarte Säure bildet.

Der einfachste dieser Fälle ist der, wo die Schwefelsäure sich unmittelbar mit einer organischen Substanz, ohne dass sie selbst oder diese eine Zersetzung erleide, zu einer neuen Säure verbindet, in welcher die Schwefelsäure die Hälfte ihres Sättigungsvermögens verloren hat, so dass sich diese Verbindung selbst als saures Salz der organischen Substanz ansehen lässt, welches mit anorganischen Basen Doppelsalze bildet; so vereinigen sich 2 At. *Schwefelsäure* unmittelbar mit 1 At. *Aethyloxyd*, 1 At. *Methyloxyd*, 1 At. *Glycerin* (s. den Art. Glycerin) zu gepaarten Säuren, die sich durch ihre saure Reaction, ihre Eigenschaft, mit allen Basen

lösliche Doppelsalze zu geben, und endlich dadurch auszeichnen, dass sie mit ätzenden Alkalien behandelt keine schweflige Säure entwickeln, sondern die organische Substanz ausscheiden und ein schwefelsaures Salz liefern.

Die Schwefelsäure kann sich aber zweitens auch so mit einigen organischen Substanzen vereinigen, dass sie nichts von ihrer Sättigungscapacität verliert und sich gegen Basen ganz so verhält, als sei sie nicht schon mit einer (organischen) Substanz verbunden. Aus diesen Verbindungen lässt sich die organische Substanz durch kein Mittel unzersetzt ausscheiden; auch die Verbindungen solcher Säuren mit Baryt und Bleioxyd sind in Wasser löslich. Repraesentantin dieser Classe von Säuren ist die *Benzoëschwefelsäure* $= \overline{B}z . 2\,SO_3 + HO$; ihr Kalisalz ist $= 2\,KO + \overline{B}z . 2\,SO_3$. Hierher dürfte auch eine von den Indigschwefelsäuren, Benzinschwefelsäure, Proteïnschwefelsäure und Zuckerschwefelsäure gehören.

Die Schwefelsäure kann nun aber bei ihrer Vereinigung mit organischen Substanzen selbst eine theilweise Reduction erfahren, indem der Körper, welcher mit ihr in Berührung kommt, zugleich verändert wird. Wird in diesem Falle der organischen Substanz Wasserstoff durch die Schwefelsäure entzogen, so bildet sich gemeiniglich eine Verbindung dieser so veränderten Substanz mit Unterschwefelsäure; Beispiele hierzu finden wir in der *Isaethionsäure*, welche durch Zusammentreffen von 1 At. Alkohol mit 2 At. wasserfreier Schwefelsäure entsteht; $C_4H_6O_2 + 2\,SO_3 = C_4H_5O_2 + S_2O_5 + HO$. In diesen Säuren hat demnach allerdings die Schwefelsäure, welche in die Verbindung einging, die Hälfte ihres Sättigungsvermögens verloren.

Endlich entstehen bei Einwirkung von Schwefelsäure auf einige organische Substanzen, z. B. Benzin, Naphthalin u. a., zugleich neben einander verschiedenartige Verbindungen theilweise reducirter Schwefelsäure mit organischer Materie; es entsteht nämlich zu gleicher Zeit eine Verbindung von schwefliger Säure und eine von Unterschwefelsäure mit der organischen Materie; dasjenige Product nun, welches scheinbar schweflige Säure enthält, z. B. Sulphobenzid $= C_{12}H_5SO_2$, Sulphonaphthalin $= C_{20}H_3SO_2$, zeigt keine sauren Eigenschaften; hingegen hat die Verbindung, welche vermeintlich Unterschwefelsäure enthält, alle Eigenschaften einer Säure, in welcher wir, wie im vorstehenden Falle, nur die Hälfte der Sättigungscapacität finden, die wir nach der Quantität der angewendeten Schwefelsäure erwarten sollten. Dies sowohl, als die nur den Unter-

schwefelsäure enthaltenden Körpern zukommende Eigenschaft, mit ätzenden Alkalien schweflige Säure auszugeben, scheint die Existenz von Unterschwefelsäure in jenen Verbindungen einigermassen auszuweisen. Indessen könnte man eine solche Säure auch für eine Verbindung von Schwefelsäure mit jenem Körper ansehen, in dessen Zusammensetzung schweflige Säure eingegangen war; so dass also Naphthalinunterschwefelsäure nicht als $C_{20}H_8 + S_2O_5$, sondern als $C_{20}H_8SO_2 + SO_3$ zu denken sei.

Eine Erklärung der Entstehung dieser letzterwähnten beiden Verbindungen der Schwefelsäure ist deshalb noch nicht möglich, da sich neben ihnen noch mehrere andre nicht genauer untersuchte Verbindungen erzeugen.

Wirkung der Chlorwasserstoffsäure auf organische Körper.

Die Chlorwasserstoffsäure verhält sich im Allgemeinen gegen organische Substanzen ganz so wie die Schwefelsäure, nur dass ihre Einwirkung im Allgemeinen weit schwächer ist als die der genannten Säure, und auf keine Weise eine Oxydation, wie durch die Sauerstoffsäure, bewerkstelligt werden kann. Viele organische Körper werden auch von Chlorwasserstoffsäure durch den blossen Contact zerlegt, ohne dass gerade eine Verwandtschaftswirkung in die Augen fällt. So werden auch von ihr Stärkmehl, Gummi, Rohrzucker in Krümelzucker verwandelt; Mekonsäure wird von ihr beim Kochen in Komensäure, Kohlensäure und Wasser zerlegt.

Nur in sehr concentrirtem Zustande wirkt die Salzsäure wahrhaft zerstörend auf organische Substanzen; in stickstofffreien Substanzen hängt diese Zersetzung wohl meist von der grossen Verwandtschaft der Salzsäure zum Wasser ab; indessen zeigen sich auch hier bei denselben Körpern, wenn die Chlorwasserstoffsäure von verschiedener Concentration ist, die verschiedenartigsten Zersetzungsproducte; wie dies z. B. bei der Einwirkung der Salzsäure auf Rohrzucker beobachtet worden ist. Fälle dieser Art sind aber noch wenig untersucht.

Leichter wird die Erklärung der Wirkungsweise der Salzsäure auf stickstoffhaltige Körper; in diesen Fällen wird immer der Stickstoff zur Ammoniakbildung disponirt, der hierzu gehörige Wasserstoff wird in der Regel nur zum Theil aus der organischen Substanz selbst entlehnt, und zum Theil aus dem Wasser, dessen Sauerstoff sich zugleich mit dem Theile der organischen Substanz, in welchem aller Kohlenstoff enthalten ist, zu einem Oxyde eines einfacheren Radicals, zu einer Säure verbindet; auch wird bei

solchen Processen noch Sauerstoff aus der Luft zur Oxydation einzelner Zersetzungsproducte angezogen.

Harnstoff wird durch Salzsäure unter Aufnahme von 2 At. *Wasser* in *Kohlensäure* und *Ammoniak* zerlegt (s. S. 436, Harnstoff); Asparagin in *Asparaginsäure* und *Ammoniak* (s. S. 345, Asparagin). Durch längere Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Proteïn bilden sich unter Aufnahme von 4 At. Sauerstoff und 4 At. Wasser 5 At. *Ammoniak* und 1 At. *Huminsäure*: denn $(C_{40}H_{31}N_5O_{12} + 4\,HCl + 4\,HO + 4\,O = (4H_4NCl + H_3N \,.\, C_{40}H_{20}O_{20})$.

Wirkung der Salpetersäure auf organische Körper.

Salpetersäure, als ein Körper, der den Sauerstoff leicht an andre abgiebt, zersetzt die organischen Stoffe meist so, dass sich Oxyde einfacherer Radicale bilden und durch Oxydation des Wasserstoffs in der Regel kohlenstoffreichere Verbindungen entstehen. Daher findet man, dass am häufigsten bei solchen Zerstörungsprocessen die ganz wasserstofffreie Sauerkleesäure erzeugt wird, indem sich aller Wasserstoff der organischen Substanz mit dem Sauerstoff der Säure zu Wasser verbindet und nun ein Oxyd des Kohlenstoffs entsteht. Namentlich wird die (S. 237 beschriebene) Sauerkleesäure aus solchen organischen Stoffen erzeugt, die schon den Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse enthalten, dass sie Wasser bilden können; es findet also hier eine einfache Oxydation des Kohlenstoffs statt, wobei sich Kohlenoxyd und Kohlensäure zu Sauerkleesäure *in statu nascenti* verbinden.

Durch Digestion von einem Atom Milchzucker mit 2 At. Salpetersäure gehen von der letztern 6 At. Sauerstoff an den erstern, und bilden *Wasser* und *Schleimsäure*, $C_{12}H_{12}O_{12} + 2\,NO_5 = 2\,NO_2 + 2\,HO + C_{12}H_{10}O_{16}$.

Es ist schon oben S. 323 bemerkt worden, dass die Salpetersäure zu den Säuren gehört, die ausserordentlich geneigt sind, mit organischen Stoffen oder deren Zersetzungsproducten gepaarte Verbindungen einzugehen; namentlich liefert eine grosse Anzahl stickstoffhaltiger und stickstofffreier Stoffe die Pikrinsäure, Anilsäure und Styphninsäure, die als Repraesentanten der gepaarten Salpetersäuren angesehen werden können. Bei den meisten solcher Verbindungen ist jedoch nicht zu entscheiden gewesen, ob die gepaarte Säure nicht salpetrige Säure (NO_3) sei und der übrige Sauerstoff dem Paarling angehöre; denn die Deutung wird oft dadurch sehr erschwert, dass von mehrern Atomen Salpetersäure der Stickstoff aber nicht aller Sauerstoff (dieser aber weder im Verhältnisse der Salpetersäure, noch dem der salpetrigen Säure) in die Verbindung eingeht, so dass man

gezwungen ist, einen Theil des aufgenommenen Stickstoffs und Sauerstoffs dem Paarling beizuzählen.

Am interessantesten für die Theorie des Elementenwechsels in organischen Verbindungen sind die Resultate, die man bei Einwirkung von Salpetersäure auf einige sauerstofffreie Kohlenwasserstoffverbindungen einerseits und andrerseits auf einige organische Basen erhalten hat. So paradox es nach den bisher in der Chemie gültigen Binaritäts- und elektrochemischen Gesetzen erscheinen muss, dass das Atomenaggregat NO_4 an die Stelle einer aequivalenten Menge Wasserstoff treten soll, so sehr sprechen doch die neuerdings gemachten Erfahrungen für diese Ansicht. War es schon auffallend, dass jene meist aus organischen Säuren durch trockne Destillation mit Alkalien entstehenden Kohlenwasserstoffe, wie Benzol. Toluol, Naphthalin u. dergl. bei Einwirkung von Salpetersäure sämmtlich 1 Aeq. Wasserstoff verlieren und dafür NO_4 aufnehmen (obgleich man hier nach dem Binaritätsgesetz eine obwohl gezwungene Deutung versuchte, indem man diese Körper, wie das Nitrobenzid, für salpetrigsaures Benzidoxyd erklärte, nach der Formel: $C_{12}H_5NO_4 = C_{12}H_5O \ . \ NO_3$), ja dass einige derselben mehr Aequivalente Wasserstoff verloren und dafür entsprechende Atome von NO_4 aufnahmen, ohne dadurch saure Eigenschaften zu erlangen, so mussten die künstlichen Erklärungen, zu welchen die Anhänger der strengen Binaritätslehre ihre Zuflucht nahmen, völlig illusorisch werden, als man entdeckte, dass mehrere organische Basen (vergl. oben *Anilin*, *Cumidin*, *Harmalin*) durch Einwirkung von Salpetersäure Wasserstoff verlieren und an dessen Stelle NO_4 aufnehmen können, ohne ihren basischen Charakter, d. h. ihre Verbindungsfähigkeit mit Säuren zu verlieren. Möglich, dass die Zukunft einen genauern Ausweis über die theoretische Combination der Elemente in solchen Körpern giebt; für jetzt ist es aber der einfachste Ausdruck der empirisch beobachteten Thatsache, wenn wir das Aggregat NO_4 dem Wasserstoffaequivalente substituirt betrachten, wie wir das überall in dem Obigen, wenn wir nicht die rein empirische Formel gaben, gethan haben.

In einigen seltneren Fällen wirkt die Salpetersäure auch als reine Contactsubstanz, indem sie den organischen Körper metamorphosirt, ohne selbst eine Veränderung zu erleiden.

Wirkung der ätzenden fixen Alkalien auf organische Körper.

Werden organische Substanzen mit Alkalilösungen gekocht, so werden diese, wenn sie wie die Fette Halidsalze sind oder gepaarte Säuren darstellen, in die Halidbasis oder den Paarling und die Säure zerlegt. Man vergl. die Aethyloxyde und Glycerinsalze, die Tauro- und Glykocholsäure u. a. m.

Andre organische Substanzen, z. B. die stickstofffreien Körper: Zucker, Stärkmehl, Holzfaserstoff, geben bei längerer Digestion mit Alkalien Humussäure, indem sie den organischen Substanzen Kohlensäure und Wasser in verschiedenen Verhältnissen entziehen, aber jedesmal eine kohlenstoffreiche und sauerstoffarme Substanz bilden.

Die stickstoffhaltigen organischen Substanzen erleiden beim Erhitzen mit concentrirten Alkalilösungen eine complicirtere Zersetzung; sie verlieren alle Ammoniak, jedoch mit diesem meist nicht allen ihren Stickstoff, sondern es bilden sich neben humusartigen Stoffen Leucin, Leimzucker und ähnliche stickstoffhaltige, basische, neutrale oder saure Körper. Man vergleiche die Zersetzung des Amygdalins, des Fibrins, Leims durch flüssige kaustische Alkalien. Enthalten die organischen Substanzen Schwefel, so pflegt sich häufig, jedoch nicht immer Schwefelkalium zu bilden, z. B. beim Albumin und andern Proteïnkörpern, nicht beim Taurin.

Unterwirft man stickstofffreie organische Säuren mit Alkalien der trocknen Destillation, so entzieht das Alkali der Säure die Elemente der Kohlensäure und es entwickelt sich eine sauerstoffarme oder sauerstofffreie Kohlenwasserstoffverbindung meist in öliger Form, z. B. Benzol, Cinnamol, Aceton. Aehnliche Producte geben auch indifferente stickstofffreie Körper, wie Zucker, Stärkmehl u. dergl. neben Entwicklung von Kohlensäure und Wasserstoff.

In der Regel wirken jedoch die ätzenden fixen Alkalien beim Zusammenschmelzen mit organischen Substanzen oxydirend, so dass Sauerstoffsäuren neben andern Producten gebildet werden, der zur Oxydation erforderliche Sauerstoff wird hier durch Zersetzung des Wassers im Alkalihydrat erhalten, weshalb auch immer dabei eine Entwicklung von Wasserstoff beobachtet wird; waren die Substanzen stickstofffrei, so bleiben mit dem Alkali verbunden Humussäure, Essigsäure, Oxalsäure und Kohlensäure. So zerfällt Weinsäure beim Schmelzen mit Kali in Oxalsäure, Essigsäure und Wasser.

Stickstoffhaltige Körper liefern zahlreichere Zersetzungsproduckte, neben Wasserstoff immer Ammoniak und meist noch ölige Kohlenwasserstoffe, zurück bleibt aber baldriansaures, buttersaures, essigsaures, ameisensaures, oxalsaures und kohlensaures Alkali. Man vergleiche die Zersetzungen des Leucins, Sarkosins, Glycins, Fibrins, Caseïns u. dergl. durch ätzende Alkalien.

Wirkung oxydirender Substanzen auf organische Körper.

Wir haben schon oben die Wirkungsweise mehrerer oxydirender Mittel auf organische Körper kennen gelernt, die des Chlors, der Salpetersäure und der kaustischen Alkalien im geschmolzenen Zustande. Die hierher gehörigen Körper sind Hyperoxyde, besonders die des Mangans und Bleis, die mit Schwefelsäure versetzt angewendet werden, ferner Chromsäure und Uebermangansäure; auch Eisenoxyd dient in manchen Fällen als Oxydationsmittel. Nur bei wenigen organischen Substanzen sind die durch diese Mittel hervorgebrachten Oxydationsproducte genauer untersucht. Manche Körper werden dadurch einfach höher oxydirt, andere werden in Oxyde einfacherer Radicale verwandelt, so dass sich hauptsächlich Ameisensäure, Oxalsäure, Essigsäure, Buttersäure und dergleichen Säuren bilden; vielen wird, wie dem Alkohol, Wasserstoff entzogen und Sauerstoff zuertheilt, so dass davon die genannten Säuren entstehen. Manche organische Complexe werden so zerlegt, dass nur ein näherer Bestandtheil höher oxydirt, der andere aber unverändert ausgeschieden wird. Man vergleiche die Einwirkung der Chromsäure auf Alkohol, die derselben auf Proteïnkörper, die des Bleihyperoxyds auf Harnsäure und Hippursäure.

WORTREGISTER.

Abschwefeln der Steinkohlen 678.
Absintheïn 584.
Abtreiben vom Silber 171. 175.
Acacin 533.
Acetal 488.
Acetamid 270.
Acetan 253.
Aceten 493.
Acetin 514.
Aceton 268. 272. 465. 507.
Acetonitril 270.
Acetum Saturni 270.
Acetyl 457.
Acetylchlorid 493.
Acetyloxydhydrat 270.
Acetylsäure 268. 486.
Achromwasserstoffsäure 233.
Acidalbumin 554. 556.
Acide cevadique 283.
— jatrophique 283.
Acidum carbazoticum 510.
— citricum 346.
— coccotannicum 335.
— cyanogallicum 338.
— kinicum 338.
— malicum 343.
— mimotannicum 331.
— nitricum 43.
— paratartaricum 343.
Acidum pyroleïcum 293.
— quercitannicum 329.
— rufigallicum 337.
— sebacicum 293. 665.
— succinicum 290.
— tartaricum 340.
— uvicum 343.
Aconitin 423.
Aconitsäure 346.
Adipinsäure 292.
Adipocire 649.
Aepfelsäure 343.
Aequivalente 6.
Aerugo destillata 270.
Aesculetin 575.
Aesculin 574.
Aethal 500.
Aethalon 287.
Aethalsäure 286.
Aethaminschwefelsäure 472.
Aethen 493.
Aether 468.
Aetherbildung 490.
Aetherin 488. 493.
Aetherol 488.
Aetheroxalsäure 479.
Aetheroxamid 476.
Aetherphosphorsäure 478.
Aethersäure 271.

Aethersäuren 477.
Aetherschwefelsäure 477.
Aethersulphobicarbonat 483.
Aethertraubensäure 480.
Aetherunterschwefelsäure 325.
Aetherweinsäure 480.
Aethionsäure 324.
Aethiops mineralis 170.
Aethyl 467.
Aethylamin 382.
Aethylanilin 386.
Aethylchlorür 480.
Aethylcyamethan 473.
Aethylcyanür 482.
Aethyldithionsäure 483.
Aethylharnstoff 477.
Aethyloxalsäure 272.
Aethyloxamid 382.
Aethyloxaminsäure 382.
Aethyloxyd 467. 468.
Aethyloxydhydrat 467.
Aethyloxydbisulphocarbonat 483.
Aethyloxydsalze neutrale 470.
— saure 477.
Aethylrhodanür 482.
Aethylselenür 482.
Aethylstibyl 485.
Aethyltelluret 482.
Aethylunterschwefelsäure 483.
Aethylsulphhydrat 481.
Aethylsulphid 482.
Aethylsulphür 481.
Aethylsulphocarbonat 483.
Aethylwasserstoff 493.
Aetzammoniak 106.
Affinität 2.
Agtstein 613.
Akcethin 509.
Akroleïn 515.
Akrylsäure 295.
Alabaster 115.
Alanin 407.
Alantstärkmehl 536.
Alaun 123.
Alaunerde 121.
Alaunstein 123.
Albumin 553.
Aldehyd 270.
Aldehyde 258.
Aldehydenwasserstoff 493.
Aldehydharz 271.
Aldehydsäure 271.
Alembrothsalz 168.
Algarothpulver 197.
Algenöl 598.
Alizarin 328. 578.
Alizarinsäure 672.
Alkali flüchtiges 105.
Alkalien 92. 95.
Alkalimetalle 92.
Alkaloïde flüchtige 379.
— nicht flüchtige 399.
Alkanna 623.
Alkannagrün 623.
Alkannaroth 623.
Alkargen 465.
Alkarsin 465.
Alkohol 467.
— aceti 268.
Alkoholate 468.
Aloïn 582.
Aloïsol 620.
Aloëresinsäure 619. 620.
Aloëtin 619.
Aloëtinsäure 619.
Allantoïn 440.
Allantoïnsäure 440.
Allitursäure 366.
Allophansäure 473.
Allotropie 4.
Alloxan 363.
Alloxansäure 363.
Alloxantin 365.
Allyl 503.
Allyloxyd 504.
Allylrhodanürschwefelwasserstoff 507.
Alphensulphid 236.
Alumen ustum 123.
Aluminit 123.
Aluminium 121.
Amalgam 175.

Amalgame 79. 89.
Amalgamationsverfahren 172. 186.
Amalinsäure 412. 413.
Amarerythrin 625.
Amarin 305. 396.
Amaron 396.
Ambrafett 587.
Ambrin 587.
Ameisenaether 473.
Ameisensäure 266.
Ametalle 23. 24.
Amethane 451.
Amid 105.
Amidbasen 375.
Amide 259.
Amine 374.
Ammelid 236.
Ammelin 235. 441.
Ammoniak 105.
Ammoniakalaun 124.
Ammoniakgummi 614.
Ammoniakkobaltsalze 147.
Ammonium 105.
— pyro-oleosum 108.
Amphoter 35.
Amygdalin 576.
Amygdalinsäure 327. 576.
Amyl 499.
Amylaether 496.
Amylalkohol 496.
Amylamin 384.
Amylbisulphocarbonat 499.
Amylchlorür 498.
Amylcyanür 499.
Amylen 499.
Amylmercaptan 498.
Amyloïd 539.
Amylon 535.
Amylotriaethylammonium 385.
Amyloxalsäure 264.
Amyloxamid 384.
Amyloxyd 496.
Amyloxydsalze neutrale 497.
— saure 498.
Amyloxydschwefelsäure 498.
Amylrhodanür 499.
Amylsulphhydrat 498.
Amylurethan 497.
Amylwasserstoff 499.
Amylxanthogensäure 499.
Anacardsäure 353.
Analyse organische 248.
Anatas 203.
Anebensäure 359.
Anemonin 584.
Angelicasäure 295.
Anglarit 142.
Anhydrit 115.
Anilide 387.
Anilin 386. 637. 673.
Anilinharnstoff 389.
Anilocyansäure 389.
Anilsäure 307.
Anilsäureamid 307.
Anime 610.
Anisal 314.
Anishydramid 315.
Anisidin 429.
Anisöl 595.
Anisoën 313.
Anisoïn 595.
Anisol 315.
Anissäure 314.
Anissalpetersäure 595.
Anisstearopten 313. 595.
Anisylwasserstoff 314.
Anthosiderit 143.
Anthracit 37. 661.
Anthranilsäure 637.
Antichlor 56.
Antimon 194.
Antimonasche 196.
Antimonchlorür 197.
Antimonium crudum 194.
— diaphoreticum 201.
— sulphur. aurant. 199.
Antimonleber 199.
Antimonnickel 200.
Antimonoxyde 195.
Antimonoxydkali weinsaures 342.
Antimonsaffran 199.
Antimonsäure 196.

Antimonsilber 200.
Antimonsulphide 197.
Antimonwasserstoff 196.
Antiseptica 644. 646.
Apatelit 142.
Apatit 116.
Apfelsinenöl 590.
Apiin 588.
Apophyllensäure 418.
Aporetin 613.
Appert's Methode 644.
Arbol à Brea 609.
Arbutin 574.
Arcanum duplicatum 102.
Arctuvin 574.
Argentan 164.
Argensulphid 236.
Argent haché 163.
Aricin 372. 415.
Aridium 143.
Arquerit 175.
Arragonit 115.
Arsen 64.
Arsenantimon 200.
Arsenblüthe 66.
Arseneisen 141.
Arsenik 66.
Arsenikkies 64. 141.
Arsenkobalt 146.
Arsenkupfer 163.
Arsenmetalle 88. 146.
Arsennickel 146.
Arsensäure 67.
Arsensuboxyd 65.
Arsenwasserstoff 71.
Asa foetida 614.
Asafoetidaöl 507.
Asant 614.
Asarin 602.
Asaron 602.
Asbolin 680.
Asparagin 345.
Asparaginsäure 358.
Aspertannsäure 333.
Asphalt 613.
Assamar 674.
Astrakanit 120.
Atacamit 162.
Athamantin 577.
Atom 8.
— negativer 20.
— positiver 20.
Atomtheorie 9.
Atomgewicht 9.
Atomgewichtsbestimmung 14.
Atomvolumen 15.
Atropin 420.
Augenschwarz 631.
Aurichalcit 164.
Auripigment 73.
Aurum mosaïcum 193.
— muriaticum natronatum 188.
— musivum 193.
Aussaigern 91.
Avignonkörner 628.
Axinit 76.
Azobenzid 303.
Azoleïnsäure 279.
Azolitmin 632.
Azotum 40.
Azulmsäure 218.
Backkohle 661.
Badiansäure 314.
Baldrianaether 474.
Baldrianöl 590.
Baldriansäure 277.
Balsame 605.
Bandeisen 135.
Baregin 661.
Baryt 111.
Barytharmotom 117.
Barytsalze 114.
Barium 110.
Bariumhyperoxyd 111.
Base 31.
Basen organische 372.
— organische, flüchtige 373.
— organische, nicht flüchtige 399.
— organische, stickstofffreie 443.
Bassiasäure 288.
Bassorin 533.
Bebeerin 427.

Behensäure 289.
Beizen 622.
Benzamid 303.
Benzhydramid 305.
Benzidam 305. 386.
Benzidin 393.
Benzil 305.
Benzilsäure 305.
Benzin 303.
Benzinschwefelsäure 685.
Benzoë 612.
Benzoëaether 475.
Benzoësäure 302.
Benzoësäuregruppe 300.
Benzoësalpetersäure 323.
Benzoëschwefelsäure 685.
Benzoglycinsäure 325.
Benzohelicin 573.
Benzoicin 514.
Benzoïn 305.
Benzoïnamid 305.
Benzol 303.
Benzolin 396.
Benzomilchsäure 326.
Benzon 304.
Benzonitril 303.
Benzosalicin 572.
Benzoyl 304.
Benzoylpelargonat 282.
Benzoylwasserstoff 304.
— ameisensaurer 326.
Berberin 427.
Bergamottöl 600.
Bergamottölstearopten 600.
Bergapten 600.
Bergbutter 141.
Bergkrystall 75.
Bergtalg 662.
Bergtheer 614.
Berlinerblau 226.
Bernstein 613.
Bernsteincampher 673.
Bernsteincolophonium 613.
Bernsteinöl 673.
Bernsteinsäure 290.
Bernsteinsäureaether 475.
Bernsteinsäuregährung 656.
Bernsteinsäuregruppe 289.
Bernsteinschwefelsäure 291.
Bernsteinspiritus 613.
Beryll 125.
Beryllerde 124.
Beryllium 124.
Berzeliit 133.
Biaetherphosphorsäure 479.
Bibergeilfett 588.
Bichlorindin 636.
Bichlorisatin 636.
Bichlorisatinsäure 636.
Bichlorisatyd 636.
Bichlorisatydsäure 636.
Bielurilsäure 413.
Bier 652.
Bilifulvin 631.
Bilin 370.
Biliphaein 631.
Biliverdin 631.
Binitroxylon 668.
Biphosphamid 71.
Birkenöl 673.
Bismaethyl 485.
Bittererde 117.
Bittermandelöl flüchtiges 304. 598.
Bittersalz 119.
Bitterspath 119.
Bitterwässer 119.
Biuret 436. 437.
Blasengrün 630.
Blasenoxyd 442.
Blättererz 201.
Blattgrün 630.
Blaugallussäure 338.
Blaueisenerz 142.
Bauholz 624.
Blau pariser 226.
— berliner 226.
— sächsisches 634.
Blausäure 221.
Blei 153.
Bleiessig 270.
Bleiglätte 153. 171.
Bleiglanz 153. 155.

Bleihornerz 156.
Bleioxyd cyansaures 219.
Bleioxyde 153.
Bleipflaster 284.
Bleispath 155.
Bleiweiss 155.
Bleizucker 269.
Blenden 85.
Blicksilber 172.
Blutlaugensalz gelbes 228.
— rothes 229.
Blutroth 627.
Bogbutter 287.
Bogsäure 287.
Boheasäure 333.
Boletsäure 344.
Bor 73.
Boracit 121.
Borax 104.
— usta 104.
Borfluorkalium 98.
Borfluorwasserstoffsäure 76.
Bormetalle 89.
Borneocampher 602.
Borsäure 74.
Borstickstoff 76.
Botryolith 76.
Brandharze 663. 668.
Brandöle 663. 666. 668,
Brandsäuren 666.
Brandsilber 172.
Branntwein 652.
Brasileïn 580.
Brasilienholz 624.
Brasilin 580.
Brauneisenstein 134. 137.
Braunit 131.
Braunkohle 661.
Braunschweigergrün 164.
Braunstein 131.
Brean 609.
Brechweinstein 342.
Bremergrün 164.
Brennstahl 139.
Brenzaconitsäure 347.
Brenzcatechin 332. 333.
Brenzcitronensäure 347.
Brenzmoringerbsäure 330.
Brenzölsäure 293.
Brenzsäuren 251. 664.
Brenzschleimsäure 349.
Brenzweinsäure 291. 341.
Brewsterit 117.
Brochantit 165.
Brom 45.
Bromcyan 231.
Brommetalle 48. 51. 85.
Bromphenissäure 510.
Bromsäure 48.
Bromstickstoff 53.
Bromwasserstoffaether 481.
Bromwasserstoffsäure 50.
Bronze 194.
Brookit 203.
Brucin 431.
Brucit 117.
Buntkupfererz 163.
Butteraether 474.
Butterarten 515.
Butteressigsäure 272.
Buttersäure 274.
Buttersäurealdehyd 276.
Buttersäuregährung 656.
Butyl 495.
Butylalkohol 495.
Butylamin 383.
Butylen 495.
Butyloxyd 493.
Butyral 276
Butyramid 275.
Butyren blausaures 278.
Butyrin 514.
Butyron 276.
Butyronitril 275.
Butyronsalpetersäure 276.
Butyrum antimonii 197.
— stanni 193.
Butyryloxydhydrat 276.
Cacaobutter 518.
Caementkupfer 160.
Caementstahl 139.
Caementwasser 160.

Caffeïn 412.
Cajeputöl 600.
Caïncasäure 327.
Calcaria chlorinica 115.
— sulphurato-stibiata 200.
Calcium 110.
Caledonit 164.
Callutannsäure 334.
Calluxanthin 334.
Calomel 168.
Campechenholz 624.
Camphaminsäure 359.
Campher 589. 601.
Campherkreosot 602.
Campheröl 602.
Campherschwefelsäure 296.
Camphersäure 295.
Camphilen 602.
Camphin 602.
Camphogen 596.
Campholen 296.
Campholsäure 296.
Camphoresin 602.
Cantharidin 603.
Caoutchen 618.
Caoutchouk 616.
Caoutchoukin 618.
Caoutchouköl 618.
Capramid 283.
Caprinsäure 282.
Caprinsäurealdehyd 283.
Capron 279.
Capronsäure 278.
Capronsäurecapronat 279.
Caproyl 500.
Caproylen 503.
Caproyloxyd 500.
Caprylalkohol 500.
Caprylen 500.
Caprylon 282.
Capryloxyd 500.
Caprylsäure 281.
Caprylsäurecaprylat 281.
Caput mortuum 59.
Caramel 526.
Carbaminsäure 357.
Carbamidcarbanilid 389.
Carbanil 389.
Carbanilid 390.
Carbobenzid 304.
Carbogenium 36.
Carbolsäure 509.
Carbonate 38.
Carbylschwefelsäure 324.
Carbylsulphat 324.
Cardol 353.
Carmin 626.
Carminlack 626.
Carminsäure 626.
Carotin 625.
Carthamin 623
Carvin 597.
Carvol 594.
Caryophyllin 596.
Caseïn 559.
Castorin 588.
Catechin 332.
Catechugerbsäure 331.
Catechusäure 332.
Cedernelaeopten 597.
Cedernöl 597.
Cedernstearopten 597.
Cedren 597.
Cedrired 671.
Cellulose 538.
Cer 129.
Cerasin 533.
Cerit 128. 129.
Ceroten 502.
Cerotin 502.
Cerotinsäure 289.
Cerotyloxyd 502.
Ceroxyde 129.
Cerussa 155.
Ceten 501.
Cetin 501.
Cetylaldehyd 287.
Cetylchlorür 501.
Cetylnatrium 501.
Cetyloxyd 500.
Cetylsäure 286.
Cetylsulphhydrat 501.

Cetylsulphür 501.
Chalkolith 149.
Chamaeleon minerale 133.
Chamillenöl 600.
Chaux métallique 147.
Chelerythrin 423.
Chelidonin 437.
Chelidonsäure 348.
Chemie allgemeine 1.
— anorganische 23.
— organische 241.
Chilisalpeter 100.
Chinagerbsäure 335.
Chinaroth 335.
Chinasäure 338.
Chinidin 432.
Chinin 372. 413.
Chinoïdin 415.
Chinolin 395.
Chinon 338.
Chinovagerbsäure 334.
Chinovaroth 335.
Chinovasäure 339.
Chinoyl 338.
Chiococcasäure 340.
Chitin 567.
Chlor 45.
Chloraether 40.
Chloral 490.
Chloralid 490.
Chlorammonium 107.
Chloranil 339 636. 637.
Chloranilam 637.
Chloranilammon 637.
Chloranilsäure 637,
Chlorcyan 230.
Chloride 84.
Chlorindatmit 635.
Chlorindin 636.
Chlorindopten 635.
Chlorindoptensäure 635.
Chlorisatin 636.
Chlorisatinsäure 636.
Chlorisatyd 636.
Chlorkalk 115.
Chlorkohlenoxyd 53.
Chlorkohlensäureaether 471.
Chlorkohlenstoff 52.
Chlormetalle 48. 51. 84.
— basische 85.
Chlornaphthalase 672.
Chlornaphthalese 672.
Chlornaphthalise 672.
Chlornaphthalose 672.
Chloroform 267.
Chlorophyll 630.
Chlororceïd 576.
Chlorosalze 84.
Chloroxalsäure 272.
Chloroxyd 47.
Chloroxydul 47.
Chlorphenessäure 510.
Chlorphenissäure 510.
Chlorphosphor 72.
Chlorphosphorstickstoff 71.
Chlorrubin 337.
Chlorsäure 48.
Chlorsalpetrige Säure 52.
Chlorschwefel 62.
Chlorstickstoff 53.
Chloruntersalpetersäure 52.
Chlorwasserstoffaether 480.
Chlorwasserstoffsäure 49.
Cholalsäure 354.
Cholansäure 356.
Choleïnsäure 370.
Cholepyrrhin 631.
Cholesterilin 587.
Cholesterin 586.
Cholesterinsäure 587.
Cholesteron 587.
Cholestrophan 413.
Cholinsäure 356,
Choloïdinsäure 355.
Cholsäure 354.
Chondrin 566.
Chrom 211.
Chromalaun 213.
Chromeisenstein 212.
Chromgelb 214.
Chromocher 212.
Chromroth 215.

Chromsäure 212.
Chryiodin 620.
Chrysamid 620.
Chrysamidsäure 620.
Chrysamminsäure 620.
Chrysanilsäure 637.
Chrysanisinsäure 315.
Chrysatrinsäure 620.
Chrysin 673.
Chrysolepinsäure 620.
Chrysophansäure 349.
Chrysorhamnin 628.
Cinchonin 372. 415.
Cinchotin 415.
Cinchovatin 415.
Cineres clavellati 99.
Cinnameïn 315. 606.
Cinnamin 309.
Cinnamol 309.
Cinnamyl 309.
Cinnamylsäure 308.
Citraconsäure 347.
Citren 592.
Citronenaether 474.
Citronenöl 590. 592.
— künstliches 592.
Citronensäure 346.
Citronyl 593.
Citryl 593.
Cnicin 584.
Coaks 661.
Cochenille 626.
Cocinon 285.
Cocinsäure 285.
Cocculin 582.
Codeïn 419.
Coelestin 115.
Colchicin 442.
Colcothar 59.
Colla 565.
Collodium 540.
Colophen 592.
Colophonium 605. 607.
Columbin 581.
Columbit 206.
Columbosäure 582.
Condurrit 165.
Coniin 394.
Contactwirkung 683.
Copaïvabalsam 605.
Copaïvabalsamöl 590. 594.
Copaïvaharzsäure 315.
Copal 607.
Copalsäure 301.
Copiapit 142.
Copulirung 248. 265.
Coquimbit 142.
Corianderöl 599.
Corydalin 423.
Cotarnin 417.
Cotunnit 155.
Cremor tartari 342.
— tartari solubilis 342.
Crocus antimonii 199.
Crotonöl 518.
Crotonsäure 283.
Cubebenöl 594.
Cubebin 585.
Cumarin 311.
Cumarinsäure 310.
Cumidin 391.
Cumidschwefelsäure 313.
Cumin 312.
Cuminamid 312.
Cuminol 313.
Cuminonitril 312.
Cuminsäure 312.
Cuminylwasserstoff 313.
Cumol 301. 668.
Cumylwasserstoff 312.
Cuprum ammoniatum 165.
Curcuma 629.
Curcumin 629.
Cusconin 415.
Cyamelid 218.
Cyamelursäure 235.
Cyan 217.
Cyanaethin 397.
Cyanaethyl 273.
Cyanamid 231.
Cyanbenzoyl 304.
Cyaneisen 226.

Cyaneisenkalium 228.
Cyanilid 389.
Cyanilin 388.
Cyanilsäure 235.
Cyankalium 223.
Cyanmetalle 222.
Cyanmethyl 270.
Cyanocumidin 391.
Cyanoxyde 218.
Cyansäure 218.
Cyantoluidin 390.
Cyanuramin 225.
Cyanursäure lösliche 219.
— unlösliche 218.
Cyanursäureaether 473.
Cyanverbindungen 221.
Cyanwasserstoffaether 482.
Cyanwasserstoffsäure 221.
Cymidin 392.
Cymidschwefelsäure 597.
Cymilwasserstoff 596.
Cymin 313. 596.
Cymol 596.
Cystin 442.
Dadyl 592.
Damalursäure 296.
Dammar 610.
Dammaryl 610.
Dammarylsäure 610.
Dammerdebildung 659.
Damolsäure 296.
Datolith 76.
Daturin 420.
Davyt 123.
Decken des Zuckers 526.
Dekatetrylsäure 672.
Delphinin 424.
Delphinsäure 283. 493.
Delvauxit 142.
Delphlogistisiren 28.
Desoxydation 27.
Destillation trockne 663.
Destillationsproducte der Fette 665.
— der Harze 666.
— des Holzes 667.
— organischer Säuren 664.
Destillationsproducte der Pflanzenalkaloïde 665.
Dextrin 534.
Dextrinzucker 527.
Diaethylanilin 387.
Diamant 36.
Diamanten Fahluner 193.
Dianenbaum 175
Diaspor 121.
Diastase 564.
Didym 128.
Diffluan 363.
Digitalin 588.
Dilitursäure 366.
Dimorph 4.
Dioptas 166.
Disakron 515.
Disakryl 515.
Ditetryl 495. 666.
Dithionsäure 58.
Dolomit 119.
Döglingsäure 298.
Doppelcyanüre 223.
Doppelsalze 32.
Drachenblut 609.
Dracol 315.
Draconyl 666.
Dracyl 313. 666.
Dragonöl 595.
Dragonsalpetersäure 595.
Dragonsäure 314.
Dumasin 272. 508.
Dyslysin 356.
Ehlit 165.
Eichelzucker 531.
Eichengerbsäure 329.
Eisen 134.
— negatives 136.
Eisenalaun 142.
Eisenamianth 75.
Eisenapatit 142.
Eisenchloride 139.
Eisencyanid 226.
Eisencyanür 226.
Eisencyanürcyanid 226.
Eisenglanz 134. 137.

Eisenoxyde 136.
Eisensalmiak 140.
Eisensäure 138.
Eisensinter 143.
Eisenspath 141.
Eisensulphid 141.
Eisenvitriol 142.
Eiweissproteïn 555.
Eiweisstoff 553.
Elaën 298.
Elaeopten 589.
Elaïdin 517.
Elaïdinsäure 298. 517.
Elaïn 517. 519.
Elaïnsäure 296.
Elaldehyd 271.
Elathin 509.
Elaterin 585.
Elaylchlorür 40.
Elaylchlorürdithionsäure 63.
Elaylgas 39. 457. 493.
Elektrochemie 18. 19.
Elektron 613.
Elemente 1.
Elementaranalyse organische 249.
Elemi 609.
Elemiöl 594.
Elfenbein gebranntes 678.
Ellagsäure 338.
Emetin 422.
Emplastrum diachylon 284.
Emulsin 564.
Emulsionen 614.
Entomaderm 567.
Equisetsäure 346.
Erbinerde 127.
Erbium 126.
Erden alkalische 93. 110.
— eigentliche 93.
Erdkobalt 145.
Erdpech 613.
Erinit 165.
Erucasäure 300.
Erythrin 625.
Erythrinbitter 625.
Erythrinsäure 351.
Erythroleïn 632.
Erythrolitmin 632.
Erythroretin 613.
Erythrylin 625.
Essigaether 473.
Essigalkohol 507.
Essigbilder 658.
Essiggeist 268. 507.
Essigmutter 657.
Essignaphtha 473.
Essigsäure 268.
Essigsäuregährung 657.
Eukalyptuszucker 532.
Euchlorin 47.
Euchroït 165.
Euchronsäure 240.
Eudialyt 126.
Eudiometer 41.
Eugenin 596.
Eukairit 174.
Euklas 125.
Euphorbium 614.
Eupion 669.
Euxanthinsäure 351. 629.
Euxanthon 351.
Expansion der Gase 12.
Extracte 618.
Extractivstoffe 618.
Extractum Saturni 270.
Färberröthe 622.
Fäulniss 640. 641. 643.
Fahlerze 174.
Faradayin 618.
Farben adjective 622.
— substantive 622.
Farbstoffe 621.
— blaue 632.
— braune 631.
— gelbe 628.
— grüne 630.
— rothe 622.
Faserstoff 556.
Faserstoffproteïn 558.
Faulbrüchig 135.
Federalaun 123.
Federharz 616.

Fellinsäure 356.
Fenchelöl 594.
Fergusonit 206.
Fermente 641.
Fernambukholz 624.
Ferridcyaneisen 227.
Ferridcyanmetalle 229.
Ferridcyanwasserstoffsäure 229.
Ferrocyanüre 227.
Ferrocyanwasserstoffsäure 227.
Fettaminsäure 294.
Fette 515.
— thierische 518.
Fettsäure 293.
Fettsäureamid 294.
Fettsäuregruppe 255.
Fettsäuren feste 284.
— flüchtige 257.
Fettwachs 649.
Feuer 28.
Fibrin 556.
Fibroïn 567.
Fichtenharz 605. 607.
Fichtennadelöl 593.
Filimelissinsäure 351.
Filipelosinsäure 351.
Filixsäure 350.
Firniss 517.
Fisetholz 628.
Flamme 30. 679.
Flavean 234.
Flaveanwasserstoffsäure 234.
Flechtenstärkmehl 537.
Flintglas 105.
Flossen 134.
Fluor 53.
Fluorbor 76.
Fluoride 54. 85.
Fluorkiesel 76.
Fluorwasserstoffsäure 54.
Fluorzirkoniumkalium 125.
Flussmittel 82.
Flusssäure 54.
Flussspath 113.
Formacethylol 466.
Formal 466.
Formyl 267.
Formylin 379.
Formylsäure 266.
Formylsuperchlorürdithionsäure 63.
Franklinit 131.
Fraueneis 115.
Frischprocess 135.
Frischstahl 139.
Fruchtzucker 527.
Fucusamid 599.
Fucusin 435. 599.
Fucusol 599.
Fumaramid 344.
Fumarsäure 344.
Furfurin 435.
Furfurol 598.
Furfurolamid 599.
Fuscokobaltiaksalze 147.
Fuselöl 652.
Fustik 628.
Gadolinit 127. 129.
Gährung 640. 642.
— bernsteinsaure 656.
— buttersaure 656.
— geistige 649.
— milchsaure 654.
— saure 657.
— schleimige 652.
— weinige 649.
Gährungspilze 650.
Gänze 134.
Gahnit 122.
Gahrkupfer 160.
Gahrmachen 160.
Galbanum 615.
Galipot 605.
Gallenasparagin s. Taurin.
Gallenbraun 631.
Gallenfarbstoff 631.
Gallenfett 586.
Gallensäuren 367—371.
Gallertsäure 352.
Gallerythronsäure 338.
Gallhuminsäure 337.
Gallussäure 337.
Galmei 149. 152.

Galvanismus 79.
Gas ölbildendes 39.
Gase coërcible 12.
— permanente 12.
Gattiren 134.
Gaultheriaöl 577. 594.
Gaultheriasäure 462. 577.
Gaultherin 577.
Gaultherylon 594.
Gaylussit 115.
Gaysalpeter 100.
Geïnsäure 649.
Gelbbeeren 628.
Gelbbleierz 208.
Gelbeisenerz 142.
Gelbeisenstein 134.
Gelbholz 628.
Gerbsäuren 328.
Gerstenzucker 526.
Gewürznelkenöl 596.
Gibbsit 121.
Giftkies 141.
Giftmehl 66.
Glättgasse 171.
Glairidin 661.
Glairin 661.
Glanzkobalt 146.
Glas 105.
Glauberit 102. 116.
Glaubersalz 102.
Glaucen 236.
Glaukomelansäure 338.
Glimmen 30.
Globuli martiales 342.
Globulin 561.
Glockenspeise 194.
Glucose 527.
Glutin 564. 565.
— chlorigsaures 683.
Glühen 30.
Glycerin 512. 513,
Glycerinphosphorsäure 514.
Glycerinschwefelsäure 513.
Glycerinweinsäure 514.
Glycin 409.
Glycinerde 124.
Glycinsäure 316.
Glycium 124.
Glycose 527.
Glycyrrhizin 532.
Glykocholsäure 367.
Glykocoll 409.
Gold 186.
Goldamalgam 189.
Goldcyanid 225.
Goldoxyde 187
Goldpurpur 189.
Granat 76.
Graphit 37.
Graumanganerz 131.
Grauspiessglanzerz 197.
Greenockit 152.
Groroïlit 131.
Gros's Basis 179.
Grün Braunschweiger 164.
— Bremer 164.
Grüneisenstein 142.
Grün Scheele'sches 165.
Grünspan 270.
Guajacylwasserstoff 608.
Guajakharz 608.
Guanin 440.
Guanit 120.
Guansäure 441.
Guaranin 412.
Gummiarten 532.
Gummigutt 615.
Gummilack 607.
Gummiresina 614.
Gummispeck 617.
Gurolith 117.
Gusseisen 135.
Gussstahl 139.
Gutta Percha 616.
Gypsspath 115.
Gyrophorsäure 350.
Haarsalz 123.
Haidingerit 117.
Halbmetalle 78.
Halhydratwasser 35.
Halidbasen 322. 443.
Halide 322.

Halogene 25.
Haloïdsalze 25.
Halyle 25.
Haemateïn 578.
Haematin 627.
— chlorigsaures 683.
Haematoïdin 627. 631.
Haematokrystallin 561.
Haematoxylin 578.
Hammeltalgfett 519.
Hammerschlag 137.
Hanföl 518.
Harmalin 433.
Harmin 434.
Harnbenzoësäure 360.
Harnoxyd 410.
Harnsäure 361.
Harnstoff 219. 436.
Harze 603.
— flüssige 605.
— harte 607.
Harznaphtha 666.
Harzthran 666.
Hatchetin 662.
Hausmannit 131.
Hedyphan 157.
Hefe 650.
Helicin 572.
Hellon 603.
Helvin 125.
Hemipinsäure 418.
Hepar sulphuris volatile 108.
Hesperidin 600.
Hetepozit 142.
Heteroklin 133.
Heterosit 142.
Heveën 618.
Hexachlorhydroxylon 670.
Hexachlorxylon 670.
Hipparaffin 361.
Hippursäure 360.
Hircin 519.
Hircinsäure 283. 519.
Hirschhornöl 673.
Hirschhornsalz 108.
Höllenstein 175.
Hohofen 134.
Holzaether 460.
Holzalkohol 460.
Holz bituminöses 661.
Holzessig 667.
Holzfaserstoff 540.
Holzgeist 459. 667.
Holzsäure 667.
Holzspiritus 667.
Holzstoff 539.
Holzverkohlung 676.
Homoeomorph 17.
Homologie 247.
Honigstein 240.
Honigsteinsäure 239.
Hopfenöl 597.
Hornbleierz 155.
Hornblenden 122.
Hornsilber 174.
Humin 659.
Huminsäure 659.
Humus 659.
Humusbildung 658.
Humusextract 659.
Humussäure 659.
Huraulit 142.
Hüttenrauch 66.
Hyacinth 125.
Hydracetyl 493.
Hydrargillit 121.
Hydrargyrum muriat. corrosiv. 168.
— — mite 168.
Hydraloëtinsäure 620.
Hydrate 35.
Hydrarsin 465.
Hydrobenzamid 305.
Hydroboracit 121.
Hydrochinon 338. 339.
Hydrocyanharmalin 434.
Hydrogenium 34.
Hydroleïnsäure 298.
Hydromagnesit 119.
Hydromargarinsäure 288.
Hydroselensäure 61.
Hydrothionsäure 61.
Hydrothionurensulphid 234.

Hydroxalsäure 349.
Hydrurilsäure 364.
Hyocholinsäure 369.
Hyperoxyde 27.
Hypoxanthin 410.
Hypoxyde 27.
Jalappenharz 611.
Jalappin 611.
Japonsäure 332.
Jaune indien 629.
Javellische Lauge 101.
Icicaharz 609.
Idrialin 662.
Idryl 661.
Jervin 433.
Ilmenium 206.
Imidbasen 376.
Imperatorin 585.
Indenoxyd 635.
Indenoxydul 633.
Indigblau 633.
Indigblauschwefelsäure 634.
Indigbraun 633.
Indigleim 633.
Indigo 632.
— reducirter 634.
Indigpurpur 634.
Indigroth 633.
Indigsäure 307.
Indigsalpetersäure 307.
Indigschwefelsäure 634.
Ingweröl 600.
Inosinsäure 366.
Inosit 529.
Inulin 536.
Iod 45.
Iodcyan 231.
Iodmetalle 48. 51. 85.
Iodphosphor 72.
Iodsäure 48.
Iodstickstoff 53.
Iodwasserstoffaether 481.
Iodwasserstoffsäure 50.
Johannit 149.
Ipecacuanhasäure 336.
Ipomsäure 611.
Iridium 181.
Iridiumsäure 182.
Isaethionsäure 325.
Isatenoxyde 635.
Isatenoxydul 634.
Isatin 635.
Isatinsäure 635.
Isatyd 635.
Isomer 4.
Isomeromorph 4.
Isomorphie 17.
— heteronome 17.
— polymere 17.
Isotom 17.
Itaconsäure 347.
Judenpech 613.
Junckerit 141.
Juxtaposition 9.
Kadmium 149.
Käsestoff 559.
Kaffeegerbsäure 333.
Kaffeesäure 333.
Kakodyl 465.
Kakothelin 432.
Kakoxen 142.
Kalait 124.
Kali 96.
Kalisalze 99.
Kalischwefelleber 98.
Kalium 95.
Kaliumamid 110.
Kailumcyanid 223.
Kaliumeisencyanid 229.
Kaliumeisencyanür 228.
Kalk 111.
Kalksalze 114.
Kalkspath 115.
Kalkstein 114.
Kaltbrüchig 135.
Kameelharn 629.
Kanonenmetall 194.
Kapelle 175.
Kapnomor 670.
Karmufelinsäure 351.
Kartoffelfuselöl 496.
Katzenaugenharz 610.

Kermes 198.
Kienöl 594. 673.
Kienrus 680.
Kiehnstock 172.
Kiese 85.
Kiesel 73.
Kieselfluorkalium 98.
Kieselfluorwasserstoffsäure 76.
Kieselmalachit 166.
Kieselmetalle 89.
Kieselsäure 75.
Kieselstickstoff 76.
Kieselwismuth 159.
Kinogerbsäure 335.
Kleber 564.
Kleienöl 598.
Kleister 535.
Knallgold 189.
Knallluft 34.
Knallplatin 179.
Knallsäure 220.
Knallsilber 176.
Knoblauchöl 505. 590
Knochenleim 565.
Knorpelleim 566.
Kobalt 143.
Kobaltbeschlag 146.
Kobaltblüthe 147.
Kobaltglanz 146.
Kobaltkies 146.
Kobaltoxyde 144.
Kobaltschwärze 145.
Kobaltspeise 146.
Königit 165.
Königswasser 52.
Körnerlack 608.
Körper eiweissartige 548.
— indifferente 520.
— organische 241.
— krystallisirbare 569.
— stickstoffhaltige 540.
— stickstofflose 523.
— verbrannte 31.
— verbrennliche 31.
Kohle 37. 674.
Kohlenbildung 659.
Kohle thierische 678.
Kohlenchlorid schwefligsaures 63.
Kohlenchloride 52. 53.
Kohlenchloridunterschwefelsäure 63.
Kohlenhydrate 523.
Kohlenlösche 676.
Kohlenoxyd 37.
Kohlensäure 38.
Kohlensäureaether 470.
Kohlenschwefelwasserstoffsäure 62.
Kohlenstickstoffsäure 510.
Kohlenstoff 36.
Kohlenstoffmetalle 83.
Kohlenwasserstoff 39.
Kokkeltalgsäure 288.
Komensäure 348.
Korksäure 293.
Korund 121.
Kraft katalytische 683.
Krapp 622.
Krappgelb 328.
Kreatin 438.
Kreatinin 439.
Kreide 114.
Kreosot 669.
Kreuzkümmelöl 596.
Krokonsäure 239.
Krummholzöl 594.
Krümelzucker 526.
Kryolith 122.
Krystallglas 105.
Krystallin 386.
Kümmelöl 594.
Küpe warme und kalte 634.
Kupelliren 175.
Kupfer 159.
Kupferglanz 162.
Kupferindig 163.
Kupferkies 140. 163.
Kupfermanganerz 131.
Kupfernickel 146.
Kupferoxyde 161.
Kupfersäure 161.
Kupferschaum 165.
Kupferschwärze 161.
Kupferseleniuret 163.

Kupferstein 160.
Kupfersulphide 162.
Kupferwismutherz 163.
Kyanaethin 397.
Kyanol 386.
Lakmus 632.
Lackstoff 608.
Lactamid 320.
Lactaminsäure 359.
Lactid 320.
Lacton 320.
Lakritzzucker 532.
Lampensäure 271.
Lanarkit 156.
Lantanursäure 366.
Lanthan 128.
Lasurerz 164.
Laurostearinsäure 285.
Laurostearon 285.
Lavendelöl 600.
Leadhillit 156.
Leberkies 141.
Lecanorsäure 350.
Leditannsäure 336.
Ledixanthin 336.
Legirungen 79. 89.
Legumin 564.
Leim 533.
Leimzucker 409.
Leinöl 518.
Leukansulphid 234.
Leuchtglas 39.
Leucin 406.
Leucinsäure 320.
Leukolin 395. 673.
Leukotursäure 363.
Libethenit 165.
Lichenin 537.
Licht 28.
Lienin 435.
Lignin 538. 539.
Lignite 661.
Limonin 582.
Linin 588.
Linsenerz 165.
Lipinsäure 291. 298. 341.
Lipyl 512.
Lipyloxyd 511.
Lipyloxydsalze 515.
Liquor C. C. succinatus 291.
— fumans Boylii 108.
— Mindereri 269.
— silicum 105.
— stibii muriatici 197.
Lithargyrum 153.
Lithion 96.
Lithium 95.
Lithofellinsäure 353.
Löffelkrautöl 590.
Loth 77.
Lophin 396.
Lorbeeröl 518.
Lorbeertalgsäure 285.
Luft atmosphaerische 40.
Luftgütemesser 41.
Lungensäure 371.
Lupulin 652.
Lustgas 41.
Luteokobaltiaksalze 147.
Luteolin 628.
Lutidin 391.
Magisterium Bismuthi 159.
Magnesia 117.
— alba 119.
— usta 117.
Magnesit 118.
Magnesium 117.
Magneteisenstein 134. 137.
Magnetkies 141.
Magnus'sches grünes Salz 179.
Malachit 164.
Maleïnsäure 344.
Malz 652.
Mandelöl 518.
Mandelsäure 326.
Mangan 130.
Manganalaun 133.
Manganglanz 133.
Manganit 131.
Mangankiesel 133.
Mangansäure 131.
Manganspath 133.

Mannazucker 530.
Mannit 530.
Margaramid 287.
Margarin 517. 518. 519.
Margarinsäure 287.
Margaritinsäure 299.
Margaron 287.
Mariotte'sches Gesetz 12.
Marmor 114.
Mastix 610.
Matière incrustante 540.
Maynasharz 612.
Meccabalsam 605.
Meerrettigöl 506. 590.
Meerschaum 121.
Meiler 676.
Mekonin 583.
Mekonsäure 347.
Melam 235.
Melamin 234. 235. 397.
Melanilin 389.
Melanochroit 215.
Melanoximid 389.
Melathin 509.
Melasse 525.
Melen 503.
Melissin 502.
Melissinsäure 289.
Melissyloxyd 502.
Mellan 234.
Mellanwasserstoff 234. 235.
Mellithsäure 239.
Mellon 234.
Mendipit 155.
Menispermin 424. 582.
Mennige 154.
Menthon 601.
Mercaptan 453. 481.
Mercaptide 454.
Mercurius dulcis 168.
— praecipitatus albus 168.
— — ruber s. Quecksilberoxyd.
— sublimatus corrosivus 168.
— solubilis Hahnemanni 171.
Mergel 119.
Mesaconsäure 347.
Mesit 459. 461.
Mesitaether 272.
Mesithylchlorür 509.
Mesithylen 509.
Mesithyloxyd 508.
Mesitilol 509.
Mesitilolschwefelsäure 509.
Messing 163.
Metacetamid 273.
Metaceton 273.
Metacetonsäure 272.
Metacetonsäurealdehyd 274.
Metacetyloxydhydrat 274.
Metacinnameïn 606.
Metacinnamol 310.
Metafurfurol 599.
Metagallussäure 337.
Metalbumin 555.
Metaldehyd 271.
Metallkönig 82.
Metalle 23. 77.
— dehnbare 78.
— edle 94.
— elektronegative 94.
— flüchtige 77.
— krystallisirbare 78.
— leichte 92.
— magnetische 79.
— schwere 94.
— unedle 94.
Metalllegirungen 89. 90.
Metalloïde 23. 24.
Metalloxyde 81.
Metamargarinsäure 288.
Metamer 10.
Metamylen 500.
Metapectin 352.
Metapectinsäure 352.
Metaphosphorsäure 69. 70.
Metastyrol 310.
Metasulphacilsäure 63.
Metatoluidin 390.
Methyl 459.
Methylamin 379.
Methylammoniumiodid 380.
Methylanilin 386.

Methylarsen 465.
Methylcyamethan 461.
Methylharnstoff 380. 463.
Methyloxalsäure 268.
Methyloxamid 380.
Methyloxaminsäure 380.
Methyloxyd 459.
Methyloxydsalze neutrale 460.
— saure 463.
Methyloxysulphocarbonat 464.
Methylsulphocarbonat 464.
Methylunterschwefelsäure 464.
Metoleïnsäure 298.
Metoenanthal 280.
Metylen 457.
Miargyrit 197.
Michaëlit 75.
Milchgährung 654.
Milchsäfte der Pflanzen 614.
Milchsäure 317.
Milchsäuregährung 654.
Milchsäuregruppe 316.
Milchzucker 528.
Milchzuckersäure 348.
Miloschin 214.
Mimetesit 157.
Mineralgrün 164.
Mischungsgewicht 6.
Moderstoff 659.
Mohnöl 518.
Mohnsäure 347.
Mohrrübenpigment 625.
Molybdaen 208.
Molybdaenglanz 210.
Molybdaenocher 209.
Molybdaensäure 209.
Monazit 127.
Mordans 622.
Morin 580.
Moringerbsäure 330.
Morphium 416.
Moschus künstlicher 673.
Mucamid 349.
Mucin 564.
Mullicit 142.
Murexan 366.
Murexid 365.
Murexoan 413.
Murexoin 413.
Musivgold 193.
Mutkatbutter 518.
Muskelfibrin 558.
Mutterharz 615.
Mykoderma Aceti 657.
Mykomelinsäure 364.
Myricin 502.
Myristinsäure 285.
Myriston 285.
Myroxocarpin 585.
Myroxylinsäure 315.
Myrrhe 615.
Mysorin 164.
Nadelerz 159.
Naphtha 591.
Naphthalidam 393.
Naphthalidin 393. 672.
Naphthalin 671.
Naphthalinunterschwefelsäure 672.
Naphthen 470.
Naphthidin 393.
Naphthinunterschwefelsäure 672.
Naphthionsäure 672.
Narceïn 419.
Narkogenin 417.
Narkotin 417.
Natrium 95.
Natriumgoldchlorid 188.
Natron 96.
Natronalaun 124.
Natronsalze 99.
Neapelgelb 201.
Nelkenöl 590. 596.
Nelkensäure 596.
Neusilber 164.
Nichtmetalle 23.
Nickel 143.
Nickelblüthe 147.
Nickelglanz 146.
Nickelkupfer 163.
Nickelocher 147.
Nickeloxyde 144.
Nickelspiessglanzerz 146.

Nickelwismuthglanz 146.
Nicotin 395.
Niederschlagsarbeit 153.
Niobit 206.
Niobium 205.
Niobsäure 205.
Nitranilin 389.
Nitrates 44.
Nitrilbasen 376.
Nitrile 261.
Nitrites 42.
Nitrocalcit 114.
Nitrococcussäure 626.
Nitrocumidin 391.
Nitroeisenblausäure 229.
Nitrogenium 40.
Nitromannit 531.
Nitromesedin 509.
Nitronaphthalase 672.
Nitronaphthaleïse 672.
Nitronaphthalid 672.
Nitronaphthalise 672.
Nitronaphthalose 672.
Nitropopulinsäure 573.
Nitroprusside 228.
Nitroschwefelsäure 62.
Nitrothalinsäure 672.
Nitrotheeïn 413.
Nitrum antimoniatum 201.
— cubicum s. Chilisalpeter.
— flammans 108.
— prismaticum 100.
Norerde 126.
Norium 126.
Oel des ölbildenden Gases 493.
Oelbildendes Gas 39.
Oele aetherische 588.
— eintrocknende 517. 518.
— fette 515. 516.
— flüchtige 588.
— sauerstofffreie 591.
— sauerstoffhaltige 598.
Oelsäure 297.
Oelsäuregruppe 294.
Oelstoff s. Elaïn.
Oelzucker 513.
Oenanthaether 474.
Oenanthal 280.
Oenanthaldehyd 280.
Oenanthol 280.
Oenanthsäure 279.
Oenanthsäureaether 280. 652.
Oenanthyl 281.
Oenol 509.
Oenylamin 383.
Oenylchlorür 509.
Oenyloxyd 507.
Oenyloxydschwefelsäure 509.
Oerstedtit 126.
Okenit 117.
Oleën 298.
Oleïn 519.
Oleïnsäure 297.
Oleum animale aethereum 674.
— — Dippelii 674.
— — empyreumaticum 673.
— cornu cervi foetidum 673.
— succini 673.
— vini 488.
Olibanum 615.
Olivenit 165.
Olivenöl 518.
Olivil 583.
Olivilrufin 583.
Ononin 588.
Opal 75.
Operment 73.
Opermentküpe 634.
Opiammon 418.
Opianin 432.
Opiansäure 418.
Opobalsamum 605.
Orceïn 576.
Orcin 350. 575. 625.
Oreoselin 577.
Oreoselinumöl 593.
Oreoselon 577.
Organogene 24.
Orgelpfeifenmetall 193.
Orlean 629.
Orseille 625.
Orthit 129.

Osmanosmiumsäure 186.
Osmazom 619.
Osmium 184.
Osmiumsäure 185.
Oxalacichlorid 272.
Oxalchloriddithionsäure 63.
Oxalaether 474.
Oxalsäure 237.
Oxalursäure 359.
Oxalyl 236.
Oxamelanil 389.
Oxamethan 476.
Oxamethylan 463.
Oxamid 110. 238.
Oxaminsäure 358.
Oxanilid 388.
Oxanilamid 388.
Oxychloride 85.
Oxydation 27.
Oxydationsmethoden 80.
Oxydationsstufen 27.
Oxyde 27.
Oxyde der Metalle 79. 83.
Oxydoxydul 27.
Oxydul 27.
Oxygenium 26.
Oxykobaltiaksalze 147.
Oxypeucedanin 585.
Oxypikrinsäure 324.
Oxyproteïn s. Proteïndeutoxyd.
Oxysulphocarbonate 454.
Oxysulphurete 85. 86.
Ozokerit 662.
Ozon 33.
Paarung 248. 265.
Packfong 164.
Palladium 176.
Palladiumcyanür 225.
Palladiumoxyde 176.
Palmitinsäure 286.
Palmitonsäure 286.
Palmöl 518.
Papaverin 420.
Parabansäure 364.
Paracholsäure 368.
Paracyan 218.
Paracyansilber 225.
Paracyansäure 218.
Paraffin 669.
Paralbumin 555.
Paralipinsäure 298.
Paramaleïnsäure s. Fumarsäure.
Paramylen 499.
Paramylon 537.
Paramid 240.
Paranaphthalin 672.
Parapectin 352.
Parapectinsäure 352.
Paraphosphorsäure 69.
Pararhodeoretin 611. 612.
Paricin 416.
Paridin 584.
Pariserblau 226.
Pechblende 149.
Pectase 352.
Pectin 352.
Pectinsäure 352.
Pectose 352.
Pectosinsäure 352.
Pelargonsäure 282.
Pelopium 205.
Pelopsäure 205.
Pelosin 426.
Pentathionsäure 57.
Pepsin 564.
Peptone 546.
Pereirin 427.
Periklas 117.
Perubalsam 606.
Peruvin 315. 606.
Petinin 383.
Petersilienöl 596.
Petroleum 591.
Peucedanin 585.
Peucyl 592.
Pfefferöl 594.
Pfeffermünzöl 601.
Pflanzenbasen 372.
Pflanzenfaserstoff 538.
Pflanzenfette 517. 518.
Pflanzengallerte 352.
Pflanzenleim 564.

Pflanzenschleim 532. 533.
Pflanzenzellstoff 538.
Phaeanwasserstoffsäure 234.
Phaeoretin 613.
Phalensulphid 236.
Pharmakolith 117.
Phenakit 125.
Phenetol 307.
Phenicinsalpetersäure 510.
Phenol 509.
Phensäure 330.
Phenyl 265.
Phenylamin 386.
Phenyloxyd 509.
Phenyloxydhydrat 509.
Phenylsäure 509.
Phenylschwefelsäure 511.
Phenylwasserstoff 303.
Phlobaphen 631.
Phlogistisiren 28.
Phlogiston 28.
Phloretin 573.
Phlorrhizeïn 574.
Phlorrhizin 573.
Phocaenin 514.
Phocaensäure 583.
Phosgengas 53.
Phosphamid 71.
Phosphor 64.
Phosphorchloride 72.
Phosphoreisen 141.
Phosphorhydrür 71.
Phosphorit 116.
Phosphorkupfer 163.
Phosphormetalle 88.
Phosphoroxyd 65.
Phosphorsäure 67.
Phosphorstickstoff 71.
Phosphorstickstoffsäure 72.
Phosphorsulphide 72.
Phosphorwasserstoff 70.
Phthalimid 672.
Phthalinsäure 672.
Phycit 531.
Phytocolla 564.
Picamar 670.
Pichurimtalgsäure 285.
Picolin 392.
Pigment gelbes 623.
— schwarzes 631.
Pigmente 621.
Pikramin 396.
Pikramyl 305.
Pikranissäure 315.
Pikrinsalpetersäure s. Pikrinsäure.
Pikrinsäure 510.
Pikroerythrinsäure 351.
Pikropharmakolith 117.
Pikrotoxin 424. 582.
Pimelinsäure 292.
Pininsäure 607.
Pinschbeck 164.
Piotinsäure 288.
Piperidin 392.
Piperin 426.
Pittakal 671.
Platin 177.
Platinmohr 178.
Platinoxyde 178.
Platinsalmiak 179.
Platinschwamm 178.
Platinschwarz 178.
Pleonast 122.
Plombierin 661.
Plumbocalcit 156.
Polian 234.
Polychroït 629.
Polyhalith 120.
Polymer 8.
— isomorph 17.
Polymorph 4.
Polythionsäuren 56. 57.
Pomeranzenblüthöl 593.
Pomeranzenschalenöl 593.
Populin 572.
Porphyroxin 442.
Porranwasserstoffsäure 234.
Pottasche 99.
Praecipitat rother s. Quecksilberoxyd.
— weisser 168.
Propion 274.

Propionsäure 272.
Proportionen chemische 4.
Propyl 495.
Propylaether 494.
Propylalkohol 494.
Propylamin 383.
Propylen 276. 495.
— blausaures 275.
Propyloxalsäure 264.
Propyloxyd 494.
Proteïn 548.
Proteïndeutoxyd 558.
Proteïnkörper 548. 549.
Proteïnschwefelsäure 685.
Proteïntritoxyd 556.
Proteïnverbindungen 548.
Protonitrobenzoën 314.
Prussin 229.
Pseudoäpfelsäure 349.
Pseudochinin 415.
Pseudoerythrin 476.
Pseudoerythrinsäure 351.
Pteleylchlorür s. Oenylchlorür.
Puddlingsprocess 135.
Pulvis Argarothi 197.
— Marcasitae 159.
Purpurin 580.
Purpursäure 366.
Purpurschwefelsäure 634.
Purree 629.
Purreesäure 351.
Pyin 556.
Pyknit 122.
Pyralizarinsäure 672.
Pyridin 385.
Pyrin 673.
Pyrogallussäure 337.
Pyrochlor 27.
Pyrolusit 131.
Pyromekonsäure 348.
Pyromellithsäure 239.
Pyromorphit 157.
Pyroolivilsäure 583.
Pyropectinsäure 352.
Pyrophosphorsäure 69.
Pyroterebinsäure 592.
Pyrosklerit 214.
Pyroxylin 540.
Pyrrhol 392.
Pyrrhopin 423.
Quandel 676.
Quartation 186.
Quarz 75.
Quellsatzsäure 660.
Quellsäure 660.
Quecksilber 166.
Quecksilberamid 110.
Quecksilberhornerz 168.
Quecksilbermercaptid 482.
Quecksilberoxydamid 167.
Quecksilberoxyde 166.
Quecksilberoxysulphid 170.
Quecksilbersulphide 169.
Quercin 588.
Quercitron 628.
Radical anorganisches 31.
Radicale organische 244.
— zusammengesetzte 216.
Raffinatschmelzen 173.
Raseneisenstein 134.
Rauschgelb 73.
Rautenöl 596.
Reaction (sauer, alkalisch) 32.
Realgar 73.
Reaumursches Glas 105.
Reduction 27. 82.
Regulus 82.
Reihe elektrochemische 21.
Reiset's Basis 180.
Resineïn 666.
Retinit 661.
Retinol 666.
Retisterin 666.
Rhabarberharz 613.
Rhodan 231.
Rhodanallyl 506. 590.
Rhodanbenzoyl 305.
Rhodanmetalle 232.
Rhodansinapin 425.
Rhodanwasserstoffsäure 231.
Rhodeoretin 611.
Rhodeoretinolsäure 611.

Rhodeoretinsäure 611.
Rhodium 180.
Rhodiumoxyde 181.
Rhodizonsäure 239.
Rhodotannsäure 334.
Rhodoxanthin 334.
Ricinölsäure 299.
Ricinusöl 518.
Ricinolamid 299.
Rindenbraun 631.
Roccellsäure 353.
Rösten 662.
Rohbrüchig 135.
Roheisen 135. 138.
Rohkupfer 160.
Rohrzucker 525.
Rohschwefel 55.
Rohstahl 139.
Rohzucker 525.
Rosenöl 597.
Rosenstearopten 597.
Roseokobaltiaksalze 147.
Rosettenkupfer 160.
Rothbleierz 214.
— von Ximapan 210.
Rothbrüchig 135.
Rotheisenstein 134.
Rothgallussäure 337.
Rothgültigerz lichtes 174.
— dunkles 197.
Rothkupfererz 161.
Rothspiessglanzerz 199.
Rubean 234.
Ruberythrinsäure 328.
Rubian 623.
Rubichlorsäure 337.
Rubin 121.
Rubinsäure 332.
Rubitannsäure 335.
Rüböl 518.
Rufimorinsäure 331.
Rufin 573.
Rus 679.
Ruthenium 183.
Ruthenoxyde 184.
Ruthensäure 184.
Rutil 203.
Rutinsäure 340.
Sabadillin 422.
Sabadillsäure 283.
Saccharum Saturni 269.
Sadebaumöl 593.
Sättigungscapacität 8.
Säuerlinge 38.
Säure 31.
— acetylige 271.
— anisylige 314.
— antimonige 196.
— arsenige 66.
— chlorige 47.
— dithionazotige 63.
— dithionige 56.
— erythrische 363.
— harnige 410.
— hydromargaritische 288.
— hydrothionige 61.
— oenanthylige 280.
— opianschweflige 418.
— osmige 185.
— phosphatige 66.
— phosphorige 66.
— piotinige 288.
— salicylige 307.
— salpetrige 42.
— schwefelsaure schweflige 63.
— schweflige 57.
— selenige 58.
— sulfazotige 63.
— tellurige 202.
— unteracetylige 270.
— unterchlorige 47.
— unterphosphorige 66.
— untersalpetrige 42.
— unterschweflige 56.
Säuregruppen organische 254.
Säuren dreibasische 252.
— gepaarte 254. 321.
— — stickstofffreie 325.
— — stickstoffhaltige 357.
— mehrbasische 32.
— organische 250.
— zweibasische 252.

Safflor 623.
Saffran 629.
Saftgrün 630.
Saigergasse 172.
Sal acetosellae 238.
— amarum 119.
— Cornu Cervi 108.
— fusibile urinae 109.
Salicin 570.
Salicyl 307.
Salicylamid 306. 462.
Salicylsäure 306.
Salicylwasserstoff 307.
Saligenin 571.
Saliretin 572.
Salithol 307.
Salmiak 107.
Salmiakfabrikation 678.
Sal microcosmicum 109.
— mirabile Glauberi 102.
Salpeter 100.
Salpeteraether 471.
Salpetergas 41.
Salpetersäure 43.
— rauchende 45.
— salpetrige 42.
Salpetersäuren gepaarte 323.
Salpetersalzsäure 52.
Sal polychrestum Glaseri 102.
— — Seignette 342.
— tartari 99.
Salzaether 480.
Salze 32.
— basische 32.
— neutrale 32.
— organischer Säuren 251.
— saure 32.
Salzsäure 49.
Salztheorie 251.
Sandarach 610.
Sandelholz 624.
Sandkohle 661.
Sanguinarin 423.
Santalsäure 624.
Saphir 121.
Sarkosin 408.
Sassolin 74.
Sauerkleesäure 237.
Sauerkleesalz 238.
Sauerstoff 26.
Sauerstoffaether leichter 489.
— schwerer 270.
Scammonium 616.
Scheel 206.
Scheelbleispath 206.
Scheele'sches Grün 165.
— Süss 513.
Scheelit 206.
Scheererit 662.
Schellack 608.
Scheidung in die Quart 187.
Schiessbaumwolle 540.
Schiesspulver 101.
Schilfglaserz 197.
Schlacke 82.
Schleim 564.
Schleimharze 614.
Schleimsäure 348.
Schleimzucker 527.
Schlippe'sches Salz 199.
Schmelzpunkte der Metalle 77.
Schnellessigfabrikation 658.
Schnellloth 193.
Schrifterz 201.
Schwaden feurige 39.
Schwammsubstanz 567.
Schwammzucker 528.
Schwarzkohlen 661.
Schwarzkupfer 160.
Schwefel 54.
Schwefelalkohol 61.
Schwefelallyl 505. 590.
Schwefelaethyl 481.
Schwefelammonium 107.
Schwefelamyl 498.
Schwefelarsen 73.
Schwefelbenzoyl 304.
Schwefelblausäure 231.
Schwefelblumen 55.
Schwefelchloride 62.
Schwefelcyan 231.
Schwefelcyanaether 482.

Schwefelcyanmetalle 232.
Schwefelcyanwasserstoff 231.
Schwefelkakodyl 466.
Schwefelkalium 99.
Schwefelkies 141.
Schwefelkohlenstoff 61.
Schwefelkohlenstoffmethyl 464.
Schwefelleber 86. 98.
Schwefelmellanwasserstoffsäure 233.
Schwefelmetalle 61. 85.
Schwefelmethyl 464.
Schwefelmilch 55.
Schwefelphosphor 72.
Schwefelpikramyl 305.
Schwefelsäure 59.
Schwefelsäuren gepaarte 324. 458.
Schwefelsalze 86.
Schwefelstickstoff 63.
Schwefelwasserstoff 61.
Schwefelwasserstoffaether 481.
Schwefelwasserstoffammoniak 107.
Schweissen 77.
Schwerbleierz 154.
Schwerspath 115.
Scoparin 581.
Seife 284.
Seignettesalz 342.
Selen 54.
Selenaethyl 486.
Selenaldin 399.
Selencyankalium 234.
Selenkobaltbleierz 155.
Selenkupferblei 163.
Selenmetalle 61. 88.
Selenoxyd 56.
Selensäure 59.
Selensulphid 63.
Selenwasserstoff 61.
Senföl 506. 590.
Senfölsäure 300.
Sepeerin 427.
Serolin 588.
Serpentin 121.
Silber 171.
Silberamalgam 175.
Silberblick 172.
Silbercyanid 225
Silberglanz 174.
Silberglaserz 174.
Silberhornerz 174.
Silberkupfererz 174.
Silberoxyd cyansaures 219.
Silberoxyde 173.
Silberprobe 175.
Silicate 76.
Silicium 73.
Siliciummetalle 89.
Sinaethylamin 398.
Sinamin 397.
Sinapin 425.
Sinapinsäure 426.
Sinapolin 434.
Sinkalin 426.
Sinterkohle 661.
Skorodit 143.
Smalte 147.
Smaragd 125.
Soda 99.
Solanin 421.
Sorbin 528.
Sorbinsäure 528.
Spaniolitmin 632.
Sparteïn 394.
Spatheisenstein 134.
Speckstein 121.
Speerkies 141.
Speichelstoff 619.
Speisskobalt 146.
Sperma ceti 501.
Sphaerosiderit 134.
Sphen 203.
Spiegeleisen 139.
Spiegelmetall 194.
Spiessglanz 194.
Spiessglanzasche 196.
Spiessglanzglas 199.
Spiessglanzleber 199.
Spiessglanzocher 196.
Spiessglanzsaffran 199.
Spinell 122.
Spiraeaöl 598.
Spiritus acetico-aethereus 474.

Spiritus anodynus vegetabilis 474.
— Beguini 108.
— fumans Libavii 193.
— nitrico-aethereus 472.
— nitri dulcis 472.
— salis ammoniaci causticus 106.
— vini rectificatus 468.
Spirylaether 475.
Spirylwasserstoff 307.
Spratzen 173.
Spur 172.
Stabeisen 135.
Stärkeschwefelsäure 536.
Stärkmehl 535.
Stärkmehlarten 534.
Stärkmehlgummi 534.
Stahl 139.
Stangenschwefel 55.
Stannaethyle 457. 487.
Stanniol 190.
Staphisaïn 424.
Status nascens 40.
Stearin 518. 519.
Stearinsäure 288.
Stearophansäure 288.
Stearopten 589.
Steinkohlen 661.
Steinkohlentheer 673.
Steinkohlentheeröl 673.
Steinöl 591.
Steinsalz 96.
Stercorit 109.
Sternbergit 174.
Stibaethyl 484.
Stibium oxydatum album 201.
Stibmethylium 466.
Stickstoff 40.
Stickstoffmetalle 84.
Stickstoffoxyde 41.
Stickstoffoxyd schwefelsaures 63.
Stickstoffpikramyl 305.
Stickstoffsulphid 63.
Stillistearinsäure 285.
Stinkasant 614.
Stoechiometrie 8.
Stocklack 608.
Storaxbalsam 606.
Storaxöl 591.
Strontian 111.
Strontianit 114.
Strontium 110.
Struvit 120.
Strychnin 429.
Stupp 661.
Styphninsäure 324.
Styracin 607.
Styrol 309. 606.
Styron 607.
Styryloxyd 607.
Subchlorites 47.
Suberin 539.
Sublimat ätzender 168.
Suboxyde 27.
Substitutionstheorie 323.
Succinamid 291.
Succinimid 291.
Succinschwefelsäure 291.
Succinum 613.
Sulphaethylsäure 483.
Sulphamidsäure 63.
Sulphamylsäure 498.
Sulphan 253.
Sulphanisolsäure 595.
Sulphanwasserstoff 492.
Sulphazalsäure 63.
Sulphazinsäure 63.
Sulphazotsäure 63.
Sulphhydrate 61. 86.
Sulphid seleniges 63.
Sulphide 86.
Sulphmethylsäure 464.
Sulphobenziduntersch wefelsäure303.
Sulphocarbonate 62.
Sulphochlorisatin 636.
Sulphomorphid 417.
Sulphonaphthalid 672.
Sulphonaphthalin 672.
Sulphopiansäure 418.
Sulphsäuren 458.
Sulphur antimonii auratum 199.
Sulphurete 85.
Sumbulolsäure 295.

Sumpfluft 39.
Superoxyde 27.
Sylvin 96.
Sylvinsäure 607.
Synaptas 564.
Syntonin 558.
Tabaköl 518.
Tabasheer 75.
Tafellack 608.
Tafelspath 117.
Talge 515.
Talgsäure 288.
Talgsäureaether 476.
Talgstoff s. Stearin.
Talkerde 117.
Talkerdesalze 118.
Tannenzapfenöl 594.
Tantal 215.
Tantalit 206.
Tantalsäure 215.
Tartarus ammoniatus 342.
— boraxatus 342.
— crudus 341.
— emeticus 342.
— martiatus 342.
— natronatus 342.
— solubilis 342.
— stibiatus 342.
— tartarisatus 342.
— vitriolatus 102.
Tartralsäure 341.
Tartraminsäure 359.
Tartrelsäure 341.
Tartrylsäure 340.
Taurin 441.
Taurocholsäure 370.
Tauryloxydhydrat 511.
Telerythrin 625.
Tellersilber 173.
Tellur 200.
Telluräthyl 485.
Tellurbleierz 201.
Telluroxyde 202.
Tellursäure 202.
Tellursilbererz 201.
Tellurwasserstoff 202.
Tellurwismuth 201.
Tennantit 163.
Tenorit 161.
Terbinerde 127.
Terbium 126.
Tereben 592.
Terebinsäure 592.
Terra foliata tartari 269.
— — — crystall. 269.
— ponderosa salita 112.
Terpenthin 591. 605.
Terpenthincampher 592.
Terpenthinöl 590. 591.
Terpenthinölhydrat 592.
Terpenthinsäure 592.
Terpin 592.
Testheerd 172.
Tetraethylammonium 382.
Tetramethylammoniumoxydhydrat 380.
Tetramylammoniumjodid 384.
Tetramylammoniumoxyd 384.
Tetrathionsäure 57.
Thakceton 509.
Thallochlor 630.
Theeïn 412.
Theer 667.
Theobromin 411.
Theorie antiphlogistische 28.
— atomistische 9.
— elektrochemische 18.
— organischer Basen 73.
— — Säuren 252.
— phlogistische 28.
Therythrin 509.
Thialdin 399.
Thialöl 482.
Thierfaserstoff s. Fibrin.
Thierfette 518.
Thierkohle 678.
Thierschleim 564.
Thiofucusol 599.
Thiorfurfurol 599.
Thionaphthaminsäure 672.
Thionursäure 364.
Thiosinaethylamin 398.

Thiosinamin 398.
Thon 124.
Thonerde 121.
Thorerde 127.
Thorit 127.
Thorium 127.
Thranfett s. Phocaenin.
Tinkal 74. 104.
Tischlerleim 565.
Titan 203.
Titaneisen 203.
Titanit 203.
Titannitrete 204.
Titansäure 203.
Tolen 594.
Tollkirschöl 518.
Tolubalsam 606.
Tolubalsamöl 594.
Toluidschwefelsäure 314
Toluidin 314. 390.
Toluin 313.
Toluol 313. 668.
Toluylsäure 313.
Toluylwasserstoff 313.
Tomback 164.
Tonkasäure 310.
Tonkastearopten 311.
Topas 122.
Traubensäure 343.
Traubenzucker 526.
Triaden 23.
Trichloranilin 635.
Trigensäure 271.
Trinitroanisol 315.
Trinitronaphthalid 672.
Tripelphosphat 120.
Triphylin 142.
Triplit 142.
Trithionsäure 56.
Triyl 666.
Trona 99.
Tropfstein 114.
Türkis 124.
Tungstein 206.
Turnbull's Blau 227.
Turpethum minerale 171.
Turpethum nitricum 171.
Tusche chinesische 680.
Typen 247. 265.
Tyrosin 428.
Ueberchlorsäure 49.
Ueberchromsäure 213.
Ueberharnsäure 441.
Ueberiodsäure 49.
Uebermangansäure 132.
Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure 233.
Umbellinsäure 314.
Ulmin 659.
Ulminsäure 659.
Umbra 661.
Unterchlorsäure 47.
Unterpiotinsäure 288.
Untersalpetersäure 42.
Unterschwefelsäure 58.
— geschwefelte 56.
— zweifach geschwefelte 57.
Unterschwefelsäuren gepaarte 324. 458.
Uramil 364.
Uramilsäure 365.
Uran 147.
Uranglimmer 149.
Uranit 149.
Uranocher 148.
Uranoxyde 147.
Uranpecherz 149.
Uransäure 148.
Urao 100.
Uren 234.
Urenoxyd-Ammoniak 234.
Urenwasserstoffsulphid 234.
Urethan 471.
Urethylan 461.
Urilsäure 362.
Urinküpe 634.
Uroxansäure 366.
Uroxil 366.
Usninsäure 350.
Vaccinsäure 283.
Valeral 278.
Valeramid 278.

Valeramin 384.
Valeren 499.
Valerianaldehyd 278. 496.
Valeriansäurevalerianat 278.
Valerin 514.
Valeronitril 278. 495.
Valyl 278. 495.
Valylcyanid 495.
Valylen 495.
Valyloxalsäure 264.
Valyloxyd 495.
Vanadin 210.
Vanadinit 210.
Vanadinsäure 211.
Vauquelinit 215.
Veratrin 422.
Verbindung chemische 4.
Verbindungen organische 243.
Verbrennung 27. 31.
— unvollkommene 678.
Verbrennungsunterhalter 31.
Vercoaken 678.
Verhalten organischer Körper zu ätzenden fixen Alkalien 689.
— zu Chlor, Brom und Iod 681.
— zur Chlorwasserstoffsäure 686.
— zu oxydirenden Substanzen 690.
— zur Salpetersäure 687.
— zur Schwefelsäure 683.
— zur Wärme 662.
Verkohlen 678.
Vermoderung 642. 643.
Verschlacken 82.
Verseifung 517.
Verwandtschaft chemische 2.
— praedisponirende 3.
— reciproke 3.
Verwesung 641. 643.
Vibrionen 646.
Vinyl 493.
Vinylwasserstoff 493.
Viridinsäure 333.
Vitellin 561.
Vitriol blauer 165.
— grüner 142.
— weisser 152.
Vitriolbleierz 156.
Vitriolküpe 634.
Vitriolocher 142.
Vitriolöl 59.
Vivianit 142.
Voltzit 152.
Volumentheorie 12.
Wachholderbeeröl 590. 593.
Wachsarten 515.
Wärme 28.
Wärmecapacität 16.
Wärmeeinheit 34.
Wärme specifische 16.
Wagnerit 120.
Wahlverwandtschaft 2.
— einfache 2.
— doppelte 3.
Wallnussöl 518.
Wallrathfett 501.
Wasser 34.
Wasserblei 208.
Wasserglas 105.
Wasserstoff 34.
Wasserstoffbicarburet 40.
Wasserstoffcarburet 39.
Wasserstoffeisencyanid 229.
Wasserstoffeisencyanür 227.
Wasserstoffhyperoxyd 36.
Wasserstoffmetalle 83.
Wasserstoffoxalsäure 263.
Wasserstoffselenid 61.
Wasserstoffsubcarburet 39.
Wasserstoffsulphid 61.
Wau 628.
Wawellit 124.
Weg nasser 3.
— trockner 3.
Weichharze 605.
Weihrauch 615.
Weine 652.
Weingeist 467.
Weinöl 488.
Weinölcampher 488.
Weinoxalsäure 479.
Weinphosphorsäure 478.
Weinsäure 340.

Weinsäuren 477.
Weinschwefelsäure 477.
Weinstein 341.
Weinsteinrahm 342.
Weissbleierz 155.
Weisskupfer 163.
Weissspiessglanzerz 195.
Welter's Bitter 510.
Werke liegende 676.
Wetter böse 38.
— schlagende 39.
Wilhelmit 153.
Wismuth 157.
Wismuthglanz 159.
Wismuthnickelglanz 146.
Wismuthocher 157.
Wismuthoxyde 157.
Wismuthsäure 158.
Witherit 114.
Wolchonskoit 214.
Wolfram 206.
Wolframsäure 207.
Würfelerz 142.
Würfelsalpeter 100.
Wurzelsüss 532.
Xanthan 233.
Xanthicoxyd 410.
Xanthin 328. 410. 623.
Xanthogensäure 454. 483.
Xanthopensäure 418.
Xanthorhamnin 628.
Xuthanwasserstoffsäure 234.
Xuthensulphid 234.
Xylen 668.
Xylidin 391. 668.
Xylin 540.
Xylit 511.
Xylitharz 511.
Xylitnaphtha 511.
Xylitöl 511.
Xyloïdin 536.
Xylol 375.
Xylon 538.
Yttererde 126.
Yttrium 126.
Yttrocerit 129.
Yttroilmenit 206.
Yttrotantalit 206.
Zellstoff 538.
Zeolithe 76.
Zersetzungsprocesse organischer Körper 638.
Zimmtöl 599.
Zimmtsäure 308.
Zimmtsalpetersäure 323.
Zink 149.
Zinkaethyl 485.
Zinkamyl 499.
Zinkbleispath 156.
Zinkblende 149. 151.
Zinkblüthe 152.
Zinkmethyl 464.
Zinkoxyde 150.
Zinkspath 152.
Zinkvitriol 152.
Zinn 189.
Zinnaethyle 486.
Zinnkies 189.
Zinnober 166. 169.
Zinnoxyde 190.
Zinnsäure 191.
Zinnstein 189. 191.
Zirkon 125.
Zirkonerde 125.
Zirkonium 125.
Zoidin 661.
Zuckerarten 524.
Zuckergährung 663.
Zuckerschwefelsäure 685.
Zuckersäure 349.
Zünder 31.

LEIPZIG
DRUCK VON GIESECKE & DEVRIENT.

H.HUT
Buchbind
MÜNCHE

Chamin

BSB Bayerische StaatsBibliothek

MDZ Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Lehmann, C. G.

Vollständiges Taschenbuch der theoretischen Chemie

Leipzig 1854

Chem. 199 ue

urn:nbn:de:bvb:12-bsb10073184-7